

PCT/JP 2004/015001

24.11.2004

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

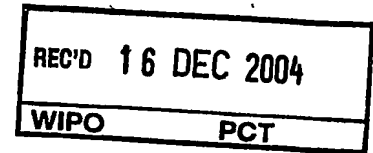
JP04/15001

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2003年10月 6日

出 願 番 号
Application Number: 特願2003-346688
[ST. 10/C]: [JP2003-346688]



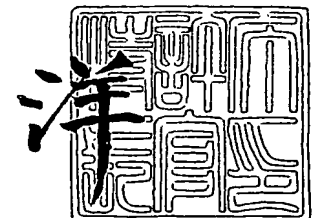
出 願 人
Applicant(s): 住友化学工業株式会社

PRIORITY
DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2004年10月 8日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願
【整理番号】 P156264
【提出日】 平成15年10月 6日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C09K 11/06
C08G 61/00

【発明者】
【住所又は居所】 茨城県つくば市北原 6 住友化学工業株式会社内
【氏名】 小林 諭

【発明者】
【住所又は居所】 茨城県つくば市北原 6 住友化学工業株式会社内
【氏名】 三上 智司

【特許出願人】
【識別番号】 000002093
【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社

【代理人】
【識別番号】 100093285
【弁理士】
【氏名又は名称】 久保山 隆
【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】
【識別番号】 100113000
【弁理士】
【氏名又は名称】 中山 亨
【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】
【識別番号】 100119471
【弁理士】
【氏名又は名称】 榎本 雅之
【電話番号】 06-6220-3405

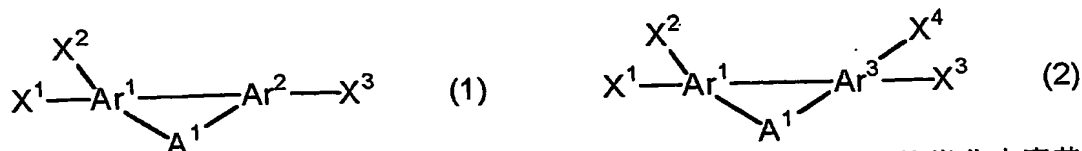
【手数料の表示】
【予納台帳番号】 010238
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 0212949

【書類名】特許請求の範囲

【請求項1】

下記式(1)または(2)で示される芳香族化合物。



[式中、 Ar^1 および Ar^3 は、それぞれ独立に、4価の芳香族炭化水素基または4価の複素環基を表す。 Ar^2 は、3価の芳香族炭化水素基または3価の複素環基を表し、該 Ar^1 、 Ar^2 および Ar^3 は置換基を有していてもよく、 Ar^1 および Ar^2 が置換基を有する場合、それらが結合して環を形成していてもよく、 Ar^1 および Ar^3 が置換基を有する場合、それらが結合して環を形成していてもよい。]

また、 A^1 は、 $-Z^1-$ 、 $-Z^2-Z^3-$ または $-Z^4=Z^5-$ を表し、 Z^1 、 Z^2 、および Z^3 は、それぞれ独立に、O、S、C(=O)、S(=O)、SO₂、C(R¹)(R²)、Si(R³)(R⁴)、N(R⁵)、B(R⁶)、P(R⁷)またはP(=O)(R⁸)を表し、 Z^4 および Z^5 は、それぞれ独立に、N、B、P、C(R⁹)またはSi(R¹⁰)

(式中、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹およびR¹⁰はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルキルオキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルキルオキシ基、アリールアルキルチオ基、アシル基、アシルオキシ基、アミド基、酸イミド基、イミン残基、アミノ基、置換アミノ基、置換シリル基、置換シリルオキシ基、置換シリルチオ基、置換シリルアミノ基、1価の複素環基、ヘテロアリールオキシ基、ヘテロアリールチオ基、置換シリルアミノ基、1価の複素環基、ヘテロアリールオキシ基、ヘテロアリールチオ基、アリールアルケニル基、アリールエチニル基、カルボキシ基、アルキルオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アリールアルキルオキシカルボニル基、ヘテロアリールオキシカルボニル基またはシアノ基を表す。ただし、R¹とR²、R³とR⁴は互いに結合して環を形成していてもよい。)を表す。ただし式(1)において、 Ar^2 と A^1 は Ar^1 環上の互いに隣接する原子に結合し、 Ar^1 と A^1 は Ar^2 環上の互いに隣接する原子に結合し、式(2)において Ar^3 と A^1 は Ar^1 環上の互いに隣接する原子に結合し、 Ar^1 と A^1 は Ar^3 環上の互いに隣接する原子に結合する。

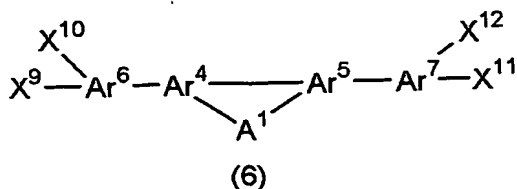
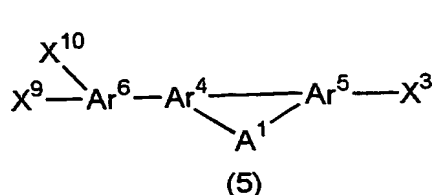
また、 X^1 、 X^2 、 X^3 および X^4 は、それぞれ独立にハロゲン原子、アルキルスルホネート基、アリールスルホネート基、アリールアルキルスルホネート基、ホウ酸エステル基、 $-B(OH)_2$ 、モノハロゲン化メチル基、スルホニウムメチル基、ホスホニウムメチル基、ホスホネートメチル基、シアノメチル基、ホルミル基、ビニル基、水酸基、アルキルオキシ基、アシルオキシ基、置換シリルオキシ基、アミノ基またはニトロ基を表し、式(1)における X^1 、 X^2 、および X^3 の少なくとも一つ並びに式(2)における、 X^1 、 X^2 、 X^3 および X^4 の少なくとも一つはハロゲン原子、アルキルスルホネート基、アリールスルホネート基、アリールアルキルスルホネート基、ホウ酸エステル基、 $-B(OH)_2$ 、モノハロゲン化メチル基、スルホニウムメチル基、ホスホニウムメチル基、ホスホネートメチル基、シアノメチル基、ホルミル基およびビニル基から選ばれる。]

【請求項2】

式(1)における X^1 、 X^2 および X^3 の全て並びに式(2)における X^1 、 X^2 、 X^3 および X^4 の全てがハロゲン原子、アルキルスルホネート基、アリールスルホネート基、アリールアルキルスルホネート基、ホウ酸エステル基、 $-B(OH)_2$ 、モノハロゲン化メチル基、スルホニウムメチル基、ホスホニウムメチル基、ホスホネートメチル基、シアノメチル基、ホルミル基およびビニル基から選ばれることを特徴とする請求項1記載の芳香族化合物。

【請求項3】

下記式(5)または(6)で示される芳香族化合物。



〔式中、 A^1 および X^3 は、前記と同じ意味を表し、 Ar^4 、 Ar^5 、 Ar^6 および Ar^7 は、それぞれ独立に3価の芳香族炭化水素基または3価の複素環基を表し、該 Ar^4 、 Ar^5 、 Ar^6 および Ar^7 は置換基を有していてもよく、 Ar^4 および Ar^5 が置換基を有する場合、それらが結合して環を形成していてもよい。

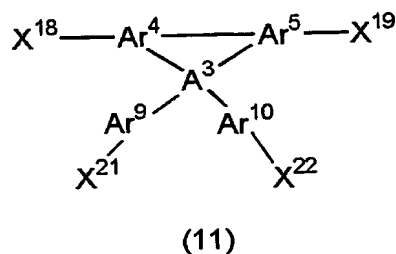
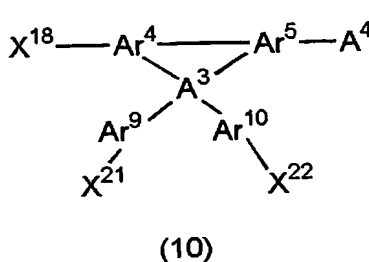
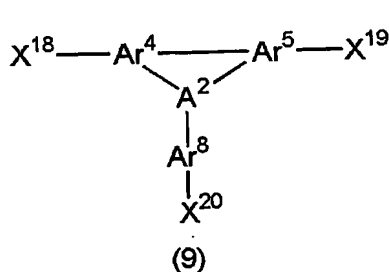
X^9 、 X^{10} 、 X^{11} および X^{12} は、それぞれ独立にハロゲン原子、アルキルスルホネート基、アリールスルホネート基、アリールアルキルスルホネート基、ホウ酸エステル基、 $-B(OH)_2$ 、モノハロゲン化メチル基、スルホニウムメチル基、ホスホニウムメチル基、ホスホネートメチル基、シアノメチル基、ホルミル基、ビニル基、水酸基、アルキルオキシ基、アシルオキシ基、置換シリルオキシ基、アミノ基またはニトロ基を表し、式(5)における X^9 、 X^{10} および X^3 の少なくとも一つ並びに式(6)における、 X^9 、 X^{10} 、 X^{11} および X^{12} の少なくとも一つは、ハロゲン原子、アルキルスルホネート基、アリールスルホネート基、アリールアルキルスルホネート基、ホウ酸エステル基、 $-B(OH)_2$ 、モノハロゲン化メチル基、スルホニウムメチル基、ホスホニウムメチル基、ホスホネートメチル基、シアノメチル基、ホルミル基またはビニル基である。〕

【請求項4】

式(5)における X^9 、 X^{10} および X^3 の全て並びに、式(6)における、 X^9 、 X^{10} 、 X^{11} および X^{12} の全てが、ハロゲン原子、アルキルスルホネート基、アリールスルホネート基、アリールアルキルスルホネート基、ホウ酸エステル基、 $-B(OH)_2$ 、モノハロゲン化メチル基、スルホニウムメチル基、ホスホニウムメチル基、ホスホネートメチル基、シアノメチル基、ホルミル基およびビニル基から選ばれることを特徴とする請求項3記載の芳香族化合物。

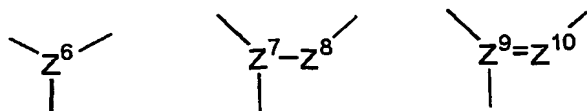
【請求項5】

下記式(9)、(10)または(11)で示される芳香族化合物。



〔式中、 Ar^4 および Ar^5 は、前記と同じ意味を表し、 Ar^8 、 Ar^9 および Ar^{10} はそれぞれ独立にアリーレン基または2価の複素環基を表し、該 Ar^4 、 Ar^5 、 Ar^8 、 Ar^9 および Ar^{10} は置換基を有していてもよく、 Ar^4 および Ar^5 が置換基を有する場合、それらが結合して環を形成していてもよく、 Ar^9 および Ar^{10} が置換基を有する場合、それらが結合して環を形成していてもよく、 Ar^9 および Ar^{10} が直接結合して環を形成していてもよい。

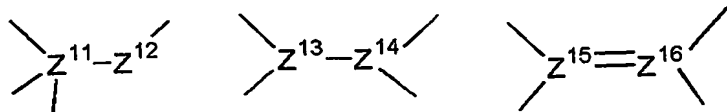
また、 A^2 は、下記式



(式中、 Z^6 はB、PまたはP(=O)を表し、 Z^7 はC(R^9)、Si(R^{10})、N、B、PまたはP(=O)を表し、 Z^8 はO、S、C(=O)、S(=O)、SO₂、C(R^1)(R^2)、Si(R^3)(R^4)、N(R^5)、B(R^6)、P(R^7)またはP(=O)(R^8)を表し、 Z^9 はCまたはSiを表し、 Z^{10} はN、B、P、C(R^9)またはSi(R^{10})を表し、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 および R^{10} は前記と同じ意味を表す。)

のいずれかを表し、

A^3 は、下記式



(式中、 Z^{11} はCまたはSiを表し、 Z^{12} はO、S、C(=O)、S(=O)、SO₂、C(R^1)(R^2)、Si(R^3)(R^4)、N(R^5)、B(R^6)、P(R^7)またはP(=O)(R^8)を表し、 Z^{13} および Z^{14} はそれぞれ独立にC(R^9)、Si(R^{10})、B、N、PまたはP(=O)を表し、 Z^{15} および Z^{16} はそれぞれ独立にCまたはSiを表し、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 および R^{10} は前記と同じ意味を表す。)

のいずれかを表し、

A^4 は、水素原子、アルキル基、アルキルオキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルキルオキシ基、アリールアルキルチオ基、置換アミノ基、置換シリル基、1価の複素環基、ヘテロアリールオキシ基、ヘテロアリールチオ基、アリールアルケニル基またはアリールエチニル基を表す。ただし、式(9)において Ar^5 と A^2 は Ar^4 環の互いに隣接する原子に結合し、 Ar^4 と A^2 は Ar^5 環の互いに隣接する原子に結合する。

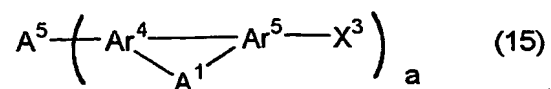
また、 X^{18} 、 X^{19} 、 X^{20} 、 X^{21} および X^{22} は、それぞれ独立にハロゲン原子、アルキルスルホネート基、アリールスルホネート基、アリールアルキルスルホネート基、ホウ酸エステル基、 $-B(OH)_2$ 、モノハロゲン化メチル基、スルホニウムメチル基、ホスホニウムメチル基、ホスホネートメチル基、シアノメチル基、ホルミル基、ビニル基、水酸基、アルキルオキシ基、アシルオキシ基、置換シリルオキシ基、アミノ基またはニトロ基を表し、式(9)における X^{18} 、 X^{19} および X^{20} の少なくとも一つ、式(10)における X^{18} 、 X^{21} および X^{22} の少なくとも一つ、並びに式(11)における X^{18} 、 X^{19} 、 X^{21} および X^{22} の少なくとも一つは、ハロゲン原子、アルキルスルホネート基、アリールスルホネート基、アリールアルキルスルホネート基、ホウ酸エステル基、 $-B(OH)_2$ 、モノハロゲン化メチル基、スルホニウムメチル基、ホスホニウムメチル基、ホスホネートメチル基、シアノメチル基、ホルミル基およびビニル基から選ばれる。]

【請求項6】

式(9)における X^{18} 、 X^{19} および X^{20} の全て、並びに式(10)における X^{18} 、 X^{21} および X^{22} の全て並びに式(11)における X^{18} 、 X^{19} 、 X^{21} および X^{22} の全てが、ハロゲン原子、アルキルスルホネート基、アリールスルホネート基、アリールアルキルスルホネート基、ホウ酸エステル基、 $-B(OH)_2$ 、モノハロゲン化メチル基、スルホニウムメチル基、ホスホニウムメチル基、ホスホネートメチル基、シアノメチル基、ホルミル基およびビニル基であることを特徴とする請求項5記載の芳香族化合物。

【請求項7】

下記式 (15) で示される芳香族化合物。



(式中、 Ar^4 、 Ar^5 、 A^1 および X^3 は、前記と同じ意味を表す。 A^5 は、ホウ素原子、アルミニウム原子、ガリウム原子、ケイ素原子、ゲルマニウム原子、窒素原子、リン原子、砒素原子、 a 価の芳香族炭化水素基、 a 価の複素環基または金属錯体構造を有する a 価の基を表す。 a は 3 または 4 を表す。複数ある Ar^4 、 Ar^5 、 A^1 および X^3 は、互いに同一であっても異なってもよい。)

【書類名】明細書

【発明の名称】芳香族化合物

【技術分野】

【0001】

本発明は、分岐型高分子化合物の原料モノマーとして用いる、縮合反応性官能基またはその前駆体を3つまたは4つ有する芳香族化合物に関する。

【背景技術】

【0002】

高分子量の発光材料（高分子発光体）は低分子量のそれとは異なり溶媒に可溶で塗布法により発光素子における発光層を形成できることから種々検討されており、主鎖に芳香環を含むものが、知られている。

これらの高分子発光体を製造するためのモノマーとして、縮合反応性官能基を2個有する芳香族化合物（例えば、WO97/05184など）が用いられる。

一方近年、高分子発光体の性能を改良等するために分岐型高分子化合物とする試みがなされており、そのモノマーとして使用しうる、3つの縮合反応性官能基を有する芳香族化合物が開示されている（例えば、WO96/17035）。しかしながら、種々の分岐型高分子化合物を創製するためには、その種類は不十分であった。

【0003】

【特許文献1】WO96/17035

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

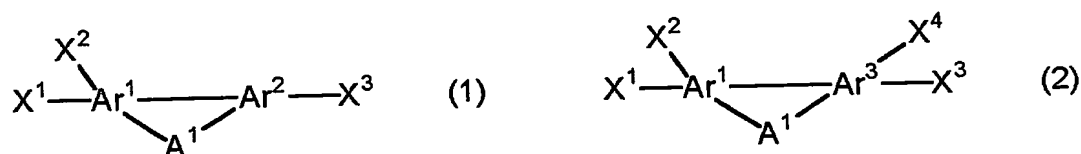
【0004】

本発明の目的は、3つまたは4つの縮合反応性官能基またはその前駆体を有する新規な芳香族化合物を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0005】

すなわち、本発明は、下記式（1）または（2）で示される化合物を提供するものである。



〔式中、 Ar^1 および Ar^3 は、それぞれ独立に、4価の芳香族炭化水素基または4価の複素環基を表す。 Ar^2 は、3価の芳香族炭化水素基または3価の複素環基を表し、該 Ar^1 、 Ar^2 および Ar^3 は置換基を有していてもよく、 Ar^1 および Ar^2 が置換基を有する場合、それらが結合して環を形成していてもよく、 Ar^1 および Ar^3 が置換基を有する場合、それらが結合して環を形成していてもよい。〕

また、 A^1 は、 $-Z^1-$ 、 $-Z^2-Z^3-$ または $-Z^4=Z^5-$ を表し、 Z^1 、 Z^2 、および Z^3 は、それぞれ独立に、O、S、C(=O)、S(=O)、SO₂、C(R¹)(R²)、Si(R³)(R⁴)、N(R⁵)、B(R⁶)、P(R⁷)またはP(=O)(R⁸)を表し、 Z^4 および Z^5 は、それぞれ独立に、N、B、P、C(R⁹)またはSi(R¹⁰)

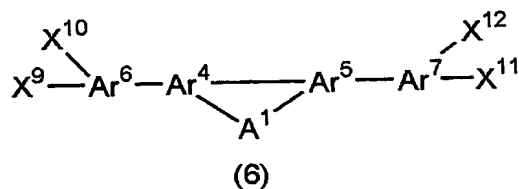
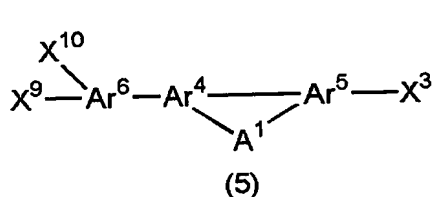
〔式中、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹およびR¹⁰はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルキルオキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルキルオキシ基、アリールアルキルチオ基、アシル基、アシルオキシ基、アミド基、酸イミド基、イミン残基、アミノ基、置換アミノ基、置換シリル基、置換シリルオキシ基、置換シリルチオ基、置換シリルアミノ基、1価の複素環基、ヘテロアリールオキシ基、ヘテロアリールチオ基、アリールアルケニル基、アリールエチニル基、カルボキシ基、アルキルオキシカル

ボニル基、アリールオキシカルボニル基、アリールアルキルオキシカルボニル基、ヘテロアリールオキシカルボニル基またはシアノ基を表す。ただし、 R^1 と R^2 、 R^3 と R^4 は互いに結合して環を形成していてもよい。)を表す。ただし式(1)において、 Ar^2 と A^1 は Ar^1 環上の互いに隣接する原子に結合し、 Ar^1 と A^1 は Ar^2 環上の互いに隣接する原子に結合し、式(2)において Ar^3 と A^1 は Ar^1 環上の互いに隣接する原子に結合し、 Ar^1 と A^1 は Ar^3 環の互いに隣接する原子上に結合する。

また、 X^1 、 X^2 、 X^3 および X^4 は、それぞれ独立にハロゲン原子、アルキルスルホネート基、アリールスルホネート基、アリールアルキルスルホネート基、ホウ酸エステル基、 $-B(OH)_2$ 、モノハロゲン化メチル基、スルホニウムメチル基、ホスホニウムメチル基、ホスホネートメチル基、シアノメチル基、ホルミル基、ビニル基、水酸基、アルキルオキシ基、アシルオキシ基、置換シリルオキシ基、アミノ基またはニトロ基を表し、式(1)における X^1 、 X^2 、および X^3 の少なくとも一つ並びに式(2)における、 X^1 、 X^2 、 X^3 および X^4 の少なくとも一つはハロゲン原子、アルキルスルホネート基、アリールスルホネート基、アリールアルキルスルホネート基、ホウ酸エステル基、 $-B(OH)_2$ 、モノハロゲン化メチル基、スルホニウムメチル基、ホスホニウムメチル基、ホスホネートメチル基、シアノメチル基、ホルミル基、ビニル基から選ばれる。]

【0006】

また本発明は、下記式(5)または(6)で示される化合物を提供するものである。

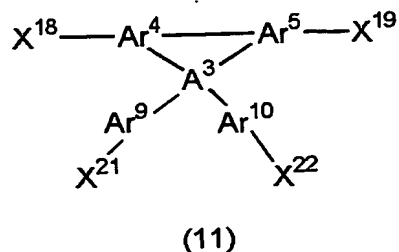
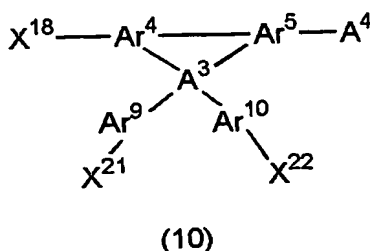
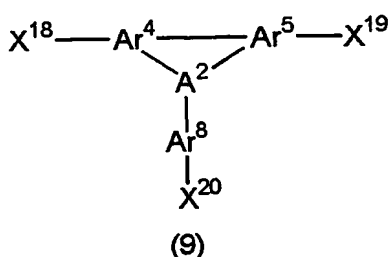


[式中、 A^1 および X^3 は、前記と同じ意味を表し、 Ar^4 、 Ar^5 、 Ar^6 および Ar^7 は、それぞれ独立に3価の芳香族炭化水素基または3価の複素環基を表すし、該 Ar^4 、 Ar^5 、 Ar^6 および Ar^7 は置換基を有していてもよく、 Ar^4 および Ar^5 が置換基を有する場合、それらが結合して環を形成していてもよい。

X^9 、 X^{10} 、 X^{11} および X^{12} は、それぞれ独立にハロゲン原子、アルキルスルホネート基、アリールスルホネート基、アリールアルキルスルホネート基、ホウ酸エステル基、 $-B(OH)_2$ 、モノハロゲン化メチル基、スルホニウムメチル基、ホスホニウムメチル基、ホスホネートメチル基、シアノメチル基、ホルミル基、ビニル基、水酸基、アルキルオキシ基、アシルオキシ基、置換シリルオキシ基、アミノ基またはニトロ基を表し、式(5)における X^9 、 X^{10} および X^3 の少なくとも一つ並びに式(6)における、 X^9 、 X^{10} 、 X^{11} および X^{12} の少なくとも一つは、ハロゲン原子、アルキルスルホネート基、アリールスルホネート基、アリールアルキルスルホネート基、ホウ酸エステル基、 $-B(OH)_2$ 、モノハロゲン化メチル基、スルホニウムメチル基、ホスホニウムメチル基、ホスホネートメチル基、シアノメチル基、ホルミル基またはビニル基である。]

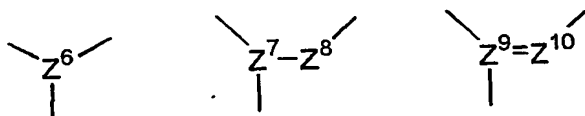
【0007】

さらに本発明は、下記式(9)、(10)または(11)で示される化合物を提供するものである。



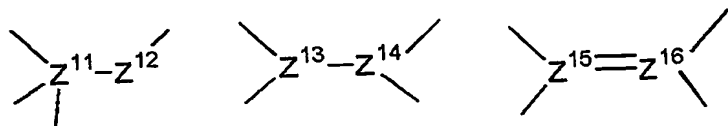
[式中、 Ar^4 および Ar^5 は、前記と同じ意味を表し、 Ar^8 、 Ar^9 および Ar^{10} はそれぞれ独立にアリーレン基または2価の複素環基を表し、該 Ar^4 、 Ar^5 、 Ar^8 、 Ar^9 および Ar^{10} は置換基を有していてもよく、 Ar^4 および Ar^5 が置換基を有する場合、それらが結合して環を形成していてもよく、 Ar^9 および Ar^{10} が置換基を有する場合、それらが結合して環を形成していてもよく、 Ar^9 および Ar^{10} が直接結合して環を形成していてもよい。

A^2 は、下記式のいずれかで表される。



式中、 Z^6 はB、PまたはP(=O)を表し、 Z^7 はC(R^9)、Si(R^{10})、N、B、PまたはP(=O)を表し、 Z^8 はO、S、C(=O)、S(=O)、SO₂、C(R^1)(R^2)、Si(R^3)(R^4)、N(R^5)、B(R^6)、P(R^7)またはP(=O)(R^8)を表し、 Z^9 はCまたはSiを表し、 Z^{10} はN、B、P、C(R^9)またはSi(R^{10})を表す。(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 および R^{10} は前記と同じ意味を表す。)

A^3 は、下記式のいずれかで表される。

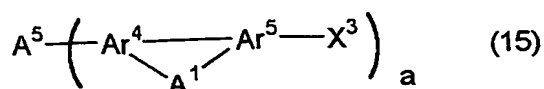


式中、 Z^{11} はCまたはSiを表し、 Z^{12} はO、S、C(=O)、S(=O)、SO₂、C(R^1)(R^2)、Si(R^3)(R^4)、N(R^5)、B(R^6)、P(R^7)もしくはP(=O)(R^8)を表し、 Z^{13} および Z^{14} はそれぞれ独立にC(R^9)、Si(R^{10})、B、N、PまたはP(=O)を表す。 Z^{15} および Z^{16} はそれぞれ独立にCまたはSiを表す。(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 および R^{10} は前記と同じ意味を表す。)

A^4 は、水素原子、アルキル基、アルキルオキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリーロキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルキルオキシ基、アリールアルキルチオ基、置換アミノ基、置換シリル基、1価の複素環基、ヘテロアリーロキシ基、ヘテロアリールチオ基、アリールアルケニル基またはアリールエチニル基を表す。ただし、式(9)において Ar^5 と A^2 は Ar^4 環の互いに隣接する原子に結合し、 Ar^4 と A^2 は Ar^5 環の互いに隣接する原子に結合する。
 X^{18} 、 X^{19} 、 X^{20} 、 X^{21} および X^{22} は、それぞれ独立にハロゲン原子、アルキルスルホネート基、アリールスルホネート基、アリールアルキルスルホネート基、ホウ酸ニウムメチル基、ホスホネートメチル基、シアノメチル基、ホルミル基、ビニル基、水酸基、アルキルオキシ基、アシルオキシ基、置換シリルオキシ基、アミノ基またはニトロ基を表し、式(9)における X^{18} 、 X^{19} および X^{20} の少なくとも一つ、式(10)における X^{18} 、 X^{21} および X^{22} の少なくとも一つ、並びに式(11)における X^{18} 、 X^{19} 、 X^{21} および X^{22} の少なくとも一つは、ハロゲン原子、アルキルスルホネート基、アリールスルホネート基、アリールアルキルスルホネート基、ホウ酸エステル基、一B(OH)₂、モノハロゲン化メチル基、スルホニウムメチル基、ホスホニウムメチル基、シアノメチル基、ホルミル基、またはビニル基である。]

【0008】

また、本発明は、下記式(15)で示される化合物を提供するものである。



(式中、 Ar^4 、 Ar^5 、 A^1 および X^3 は、前記と同じ意味を表す。 A^5 は、ホウ素原子、アルミニウム原子、ガリウム原子、ケイ素原子、ゲルマニウム原子、窒素原子、リン原子、砒素原子、 a 価の芳香族炭化水素基、 a 価の複素環基または金属錯体構造を有する a 価の基を表す。 a は 3 または 4 を表す。複数ある Ar^4 、 Ar^5 、 A^1 および X^3 は、互いに同一であっても異なってもよい。)

【発明の効果】

【0009】

本発明の芳香族化合物は、3つまたは4つの縮合反応性官能基またはその前駆体を有する新規な芳香族化合物であり、分岐型高分子化合物等を製造するためのモノマー等として有用である。

【発明を実施するための最良の形態】

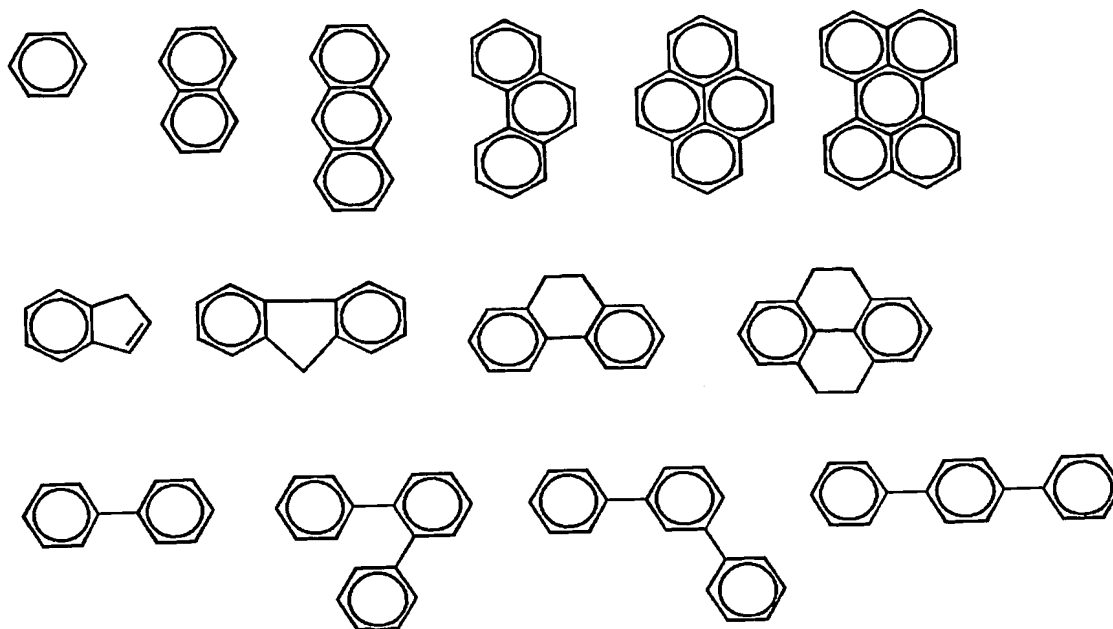
【0010】

上記式(1)、(2)で示される化合物において、 Ar^1 および Ar^3 は、それぞれ独立に、4 価の芳香族炭化水素基または 4 価の複素環基を表す。 Ar^2 は、3 価の芳香族炭化水素基または 3 価の複素環基を表し、該 Ar^1 、 Ar^2 および Ar^3 は置換基を有していてもよく、 Ar^1 および Ar^2 が置換基を有する場合、それらが結合して環を形成していてもよく、 Ar^1 および Ar^3 が置換基を有する場合、それらが結合して環を形成していてもよい。

【0011】

ここで 3 価の芳香族炭化水素基および 4 価の芳香族炭化水素基とは、芳香族炭化水素化合物からそれぞれ 3 つおよび 4 つの水素原子を除いた残りの原子団をいい、通常炭素数 6 ~ 60、好ましくは 6 ~ 20 である。なお、芳香族炭化水素基に置換基を有していてもよいが、芳香族炭化水素基の炭素数には置換基の炭素数は含まれない。置換基としては、アルキル基、アルキルオキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルキルオキシ基、アリールアルキルチオ基、アシル基、アシルオキシ基、アミド基、酸イミド基、イミン残基、アミノ基、置換アミノ基、置換シリル基、置換シリルオキシ基、置換シリルチオ基、置換シリルアミノ基、1 価の複素環基、ヘテロアリールオキシ基、ヘテロアリールチオ基、アリールアルケニル基、アリールエチニル基、カルボキシ基、アルキルオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アリールアルキルオキシカルボニル基、ヘテロアリールオキシカルボニル基、シアノ基等が挙げられる。芳香族炭化水素化合物としては、下記の化合物が例示される。

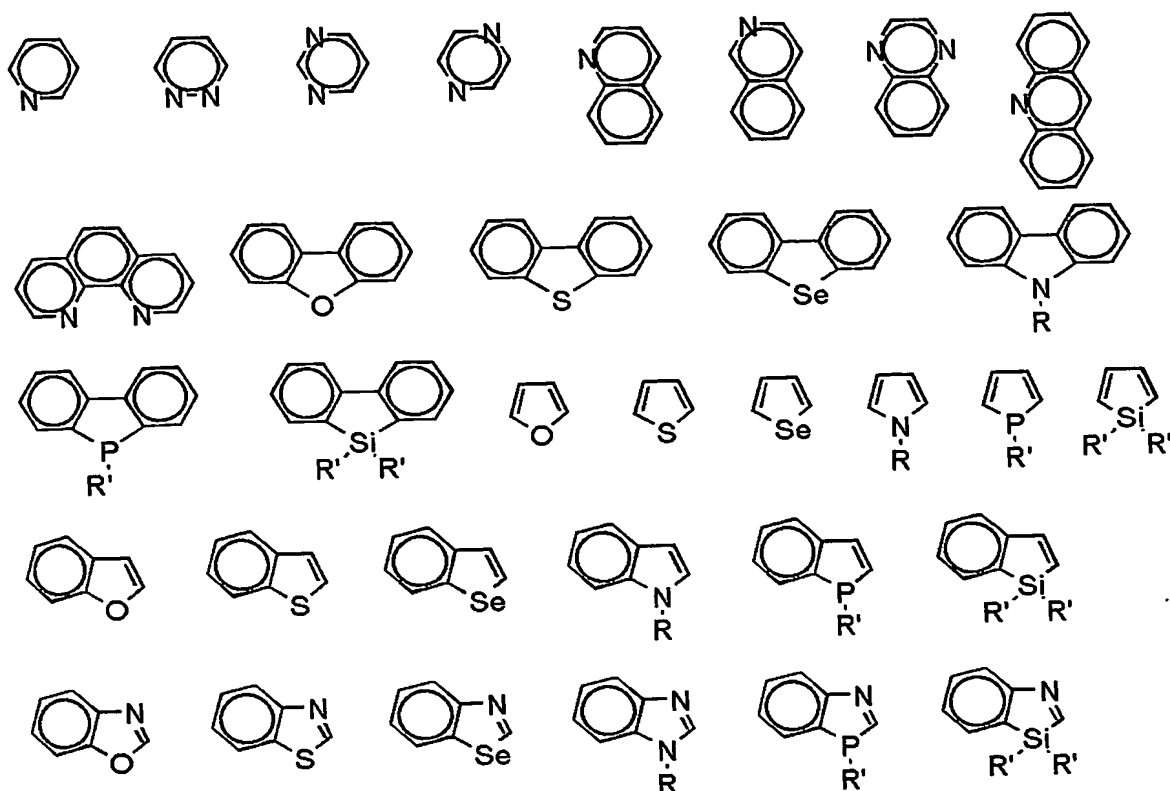
【0012】



【0013】

また、3価の複素環基および4価の複素環基とは、複素環化合物からそれぞれ3つおよび4つの水素原子を除いた残りの原子団をいい、通常炭素数3～60、好ましくは3～20である。なお、複素環基上に置換基を有していてもよいが、複素環基の炭素数には置換基の炭素数は含まれない。置換基としては、アルキル基、アルキルオキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルキルオキシ基、アリールアルキルチオ基、アシル基、アシルオキシ基、アミド基、酸イリル基、イミン残基、アミノ基、置換アミノ基、置換シリル基、置換シリルオキシ基、置換シリルチオ基、置換シリルアミノ基、1価の複素環基、ヘテロアリールオキシ基、ヘテロアリールチオ基、アリールアルケニル基、アリールエチニル基、カルボキシ基、アルキルオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アリールアルキルオキシカルボニル基、ヘテロアリールオキシカルボニル基、シアノ基等が挙げられる。複素環化合物としては、下記の化合物が例示される。

【0014】



式中、Rはそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アリール基、アリールアルキル基、置換シリル基、アシル基または1価の複素環基を表す。R'はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルキルオキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルキルオキシ基、アリールアルキルチオ基、アシルオキシ基、置換アミノ基、アミド基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、1価の複素環基、ヘテロアリールオキシ基、ヘテロアリールチオ基またはシアノ基を表す。

【0015】

Ar^1 、 Ar^2 および Ar^3 が有していてもよい置換基のなかで、アルキル基としては、直鎖、分岐または環状のいずれでもよく、置換基を有していてもよい。炭素数は通常1~20程度であり、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、i-プロピル基、ブチル基、i-ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、ノニル基、デシル基、3,7-ジメチルオクチル基、ラウリル基、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、パーフルオロブチル基、パーフルオロヘキシル基、パーフルオロオクチル基などが例示される。

【0016】

アルキルオキシ基としては、直鎖、分岐または環状のいずれでもよく、置換基を有していてもよい。炭素数は通常1~20程度であり、具体的には、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、i-プロピルオキシ基、ブトキシ基、i-ブトキシ基、t-ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、ノニルオキシ基、デシルオキシ基、3,7-ジメチルオクチルオキシ基、ラウリルオキシ基、トリフルオロメトキシ基、ペンタフルオロエトキシ基、パーフルオロブトキシ基、パーフルオロヘキシル基、パーフルオロオクチル基、メトキシメチルオキシ基、2-メトキシエチルオキシ基などが例示される。

【0017】

アルキルチオ基は、直鎖、分岐または環状のいずれでもよく、置換基を有していてもよい。炭素数は通常1~20程度であり、具体的には、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、*i*-プロピルチオ基、ブチルチオ基、*i*-ブチルチオ基、*t*-ブチルチオ基、ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基、シクロヘキシルチオ基、ヘプチルチオ基、オクタチルチオ基、2-エチルヘキシルチオ基、ノニルチオ基、デシルチオ基、3,7-ジメチルオクタチルチオ基、ラウリルチオ基、トリフルオロメチルチオ基などが例示される。

【0018】

アリール基は、置換基を有していてもよく、炭素数は通常3~60程度であり、具体的には、フェニル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル基($C_1 \sim C_{12}$ は、炭素数1~12であることを示す。以下も同様である。)、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、ペンタフルオロフェニル基、ピリジル基、ピリダジニル基、ピリミジル基、ピラジル基、トリアジル基などが例示される。

【0019】

アリールオキシ基としては、芳香環上に置換基を有していてもよく、炭素数は通常3~60程度であり、具体的には、フェノキシ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェノキシ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェノキシ基、1-ナフチルオキシ基、2-ナフチルオキシ基、ペンタフルオロフェニルオキシ基、ピリジルオキシ基、ピリダジニルオキシ基、ピリミジルオキシ基、ピラジルオキシ基、トリアジルオキシ基などが例示される。

【0020】

アリールチオ基としては、芳香環上に置換基を有していてもよく、炭素数は通常3~60程度であり、具体的には、フェニルチオ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニルチオ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニルチオ基、1-ナフチルチオ基、2-ナフチルチオ基、ペンタフルオロフェニルチオ基、ピリジルチオ基、ピリダジニルチオ基、ピリミジルチオ基、ピラジルチオ基、トリアジルチオ基などが例示される。

【0021】

アリールアルキル基としては、置換基を有していてもよく、炭素数は通常7~60程度であり、具体的には、フェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基、1-ナフチル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基、2-ナフチル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基などが例示される。

【0022】

アリールアルキルオキシ基は、置換基を有していてもよく、炭素数は通常7~60程度であり、具体的には、フェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ基、1-ナフチル- $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ基、2-ナフチル- $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ基などが例示される。

【0023】

アリールアルキルチオ基としては、置換基を有していてもよく、炭素数は通常7~60程度であり、具体的には、フェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキルチオ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキルチオ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキルチオ基、1-ナフチル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキルチオ基、2-ナフチル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキルチオ基などが例示される。

【0024】

アシル基は、炭素数は通常2~20程度であり、具体的には、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、イソブチリル基、ピバロイル基、ベンゾイル基、トリフルオロアセチル基、ペンタフルオロベンゾイル基などが例示される。

【0025】

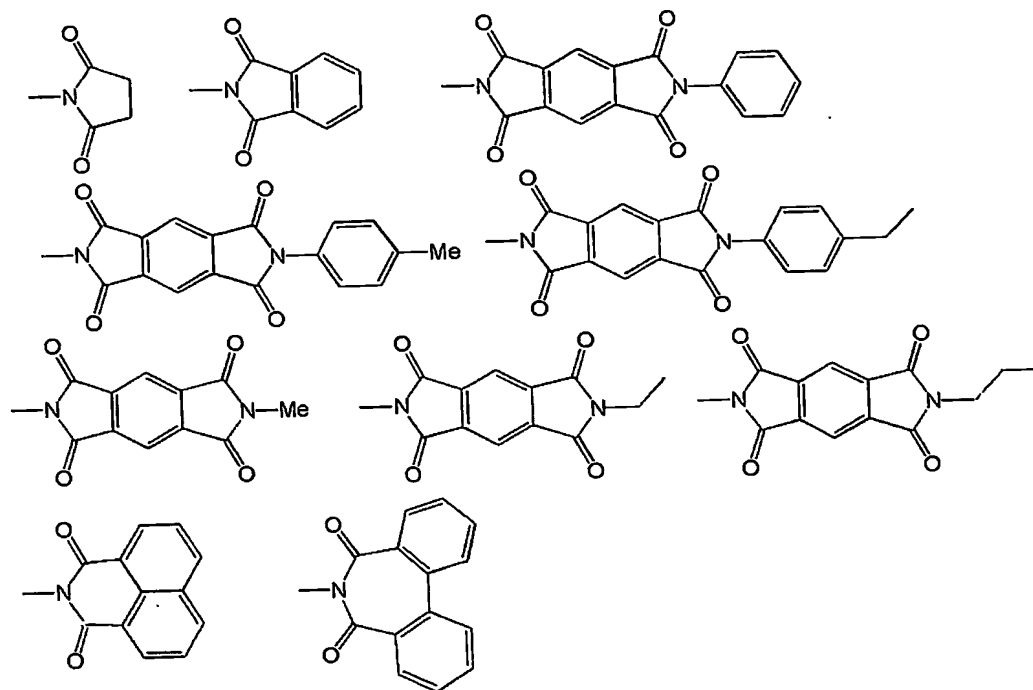
アシルオキシ基は、炭素数は通常2~20程度であり、具体的には、アセトキシ基、プロピオニルオキシ基、ブチリルオキシ基、イソブチリルオキシ基、ピバロイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基、トリフルオロアセチルオキシ基、ペンタフルオロベンゾイルオキシ基などが例示される。

【0026】

アミド基は、炭素数は通常2～20程度であり、具体的には、ホルムアミド基、アセトアミド基、プロピオアミド基、ブチロアミド基、ベンズアミド基、トリフルオロアセトアミド基、ペンタフルオロベンズアミド基、ジホルムアミド基、ジアセトアミド基、ジプロピオアミド基、ジブチロアミド基、ジベンズアミド基、ジトリフルオロアセトアミド基、ジペンタフルオロベンズアミド基などが例示される。

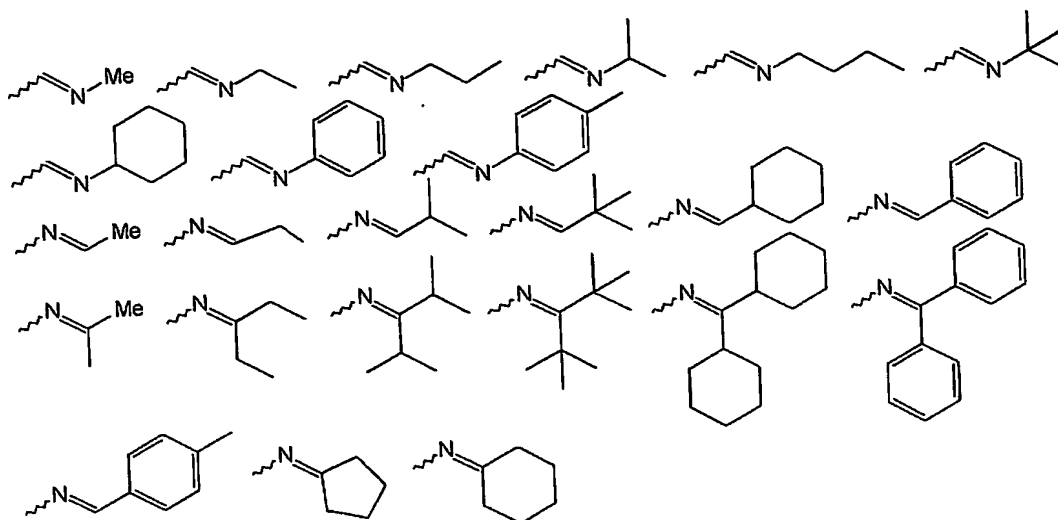
【0027】

酸イミド基としては、酸イミドからその窒素原子に結合した水素原子を除いて得られる残基があげられ、通常炭素数2～60程度であり、好ましくは炭素数2～20である。具体的には以下に示す基が例示される。



【0028】

イミン残基としては、イミン化合物（分子内に、 $-N=C-$ を持つ有機化合物のことをいう。その例として、アルジミン、ケチミン及びこれらのN上の水素原子が、アルキル基等で置換された化合物があげられる）から水素原子1個を除いた残基があげられ、通常炭素数2～60程度であり、好ましくは炭素数2～20である。具体的には、以下の構造式で示される基などが例示される。



【 0 0 2 9 】

【0029】
置換アミノ基としては、アルキル基、アリール基、アリールアルキル基および1価の複素環基から選ばれる1または2個の基で置換されたアミノ基があげられ、該アルキル基、アリール基、アリールアルキル基または1価の複素環基は置換基を有していてもよい。炭素数は通常1~40程度であり、具体的には、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、エチルアミノ基、ジエチルアミノ基、プロピルアミノ基、ジプロピルアミノ基、イソプロピルアミノ基、ジイソプロピルアミノ基、ブチルアミノ基、イソブチルアミノ基、tert-ブチルアミノ基、ペンチルアミノ基、ヘキシルアミノ基、シクロヘキシルアミノ基、ヘプチルアミノ基、オクチルアミノ基、2-エチルヘキシルアミノ基、ノニルアミノ基、デシルアミノ基、3, 7-ジメチルオクチルアミノ基、ラウリルアミノ基、シクロペンチルアミノ基、ジシクロペンチルアミノ基、シクロヘキシルアミノ基、ジシクロヘキシルアミノ基、ジピロリジル基、ピペリジル基、ジトリフルオロメチルアミノ基、フェニルアミノ基、ジフェニルアミノ基、C₁~C₁₂アルコキシフェニルアミノ基、ジ(C₁~C₁₂アルコキシフェニル)アミノ基、1-ナフチルアミノ基、2-ナフチルアミノ基、ペンタフルオロフェニルアミノ基、ピリジルアミノ基、ピリダジニルアミノ基、ピリミジルアミノ基、ピラジルアミノ基、トリアジルアミノ基、フェニル-C₁~C₁₂アルキルアミノ基、C₁~C₁₂アルコキシフェニル-C₁~C₁₂アルキルアミノ基、C₁~C₁₂アルキルフェニル-C₁~C₁₂アルキルアミノ基、ジ(C₁~C₁₂アルコキシフェニル-C₁~C₁₂アルキル)アミノ基、ジ(C₁~C₁₂アルキルフェニル-C₁~C₁₂アルキル)アミノ基、1-ナフチル-C₁~C₁₂アルキルアミノ基、2-ナフチル-C₁~C₁₂アルキルアミノ基などが例示される。

【 0 0 3 0 】

【0030】
置換シリル基としては、アルキル基、アリール基、アリールアルキル基および1価の複素環基から選ばれる1、2または3個の基で置換されたシリル基があげられ、炭素数は通常1～60程度であり、好ましくは炭素数3～30である。なお該アルキル基、アリール基、アリールアルキル基または1価の複素環基は置換基を有していてもよい。
トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリ-n-プロピルシリル基、トリ-i-プロピルシリル基、t-ブチルシリルジメチルシリル基、トリフェニルシリル基、トリ-p-キシルシリル基、トリベンジルシリル基、ジフェニルメチルシリル基、t-ブチルジフェニルシリル基、ジメチルフェニルシリル基などが例示される。

【 0 0 3 1 】

【0031】
置換シリルオキシ基としては、アルキル基、アリール基、アリールアルキル基および1価の複素環基から選ばれる1、2または3個の基で置換されたシリルオキシ基 ($\text{H}_3\text{SiO}-$) があげられ、炭素数は通常1~60程度であり、好ましくは炭素数3~30である。なお該アルキル基、アリール基、アリールアルキル基または1価の複素環基は置換基を有していてもよい。

置換シリルオキシ基としては、トリメチルシリルオキシ基、トリエチルシリルオキシ基、トリ-*n*-プロピルシリルオキシ基、トリ-*i*-プロピルシリルオキシ基、*t*-ブチルシリルジメチルシリルオキシ基、トリフェニルシリルオキシ基、トリ-*p*-キシリルシリルオキシ基、トリベンジルシリルオキシ基、ジフェニルメチルシリルオキシ基、*t*-ブチルジフェニルシリルオキシ基、ジメチルフェニルシリルオキシ基などが例示される。

【0032】

置換シリルチオ基としては、アルキル基、アリール基、アリールアルキル基および1価の複素環基から選ばれる1、2または3個の基で置換されたシリルチオ基 ($\text{H}_3\text{SiS}-$) があげられ、炭素数は通常1~60程度であり、好ましくは炭素数3~30である。なお該アルキル基、アリール基、アリールアルキル基または1価の複素環基は置換基を有していてもよい。

置換シリルチオ基としては、トリメチルシリルチオ基、トリエチルシリルチオ基、トリ-*n*-プロピルシリルチオ基、トリ-*i*-プロピルシリルチオ基、*t*-ブチルシリルジメチルシリルチオ基、トリフェニルシリルチオ基、トリ-*p*-キシリルシリルチオ基、トリベンジルシリルチオ基、ジフェニルメチルシリルチオ基、*t*-ブチルジフェニルシリルチオ基、ジメチルフェニルシリルチオ基などが例示される。

【0033】

置換シリルアミノ基としては、アルキル基、アリール基、アリールアルキル基および1価の複素環基から選ばれる1~6個の基で置換されたシリルアミノ基 ($\text{H}_3\text{SiNH}-$ または($\text{H}_3\text{Si})_2\text{N}-$) があげられ、炭素数は通常1~120程度であり、好ましくは炭素数3~60である。なお該アルキル基、アリール基、アリールアルキル基または1価の複素環基は置換基を有していてもよい。

置換シリルアミノ基としては、トリメチルシリルアミノ基、トリエチルシリルアミノ基、トリ-*n*-プロピルシリルアミノ基、トリ-*i*-プロピルシリルアミノ基、*t*-ブチルシリルジメチルシリルアミノ基、トリフェニルシリルアミノ基、トリ-*p*-キシリルシリルアミノ基、トリベンジルシリルアミノ基、ジフェニルメチルシリルアミノ基、*t*-ブチルジフェニルシリルアミノ基、ジメチルフェニルシリルアミノ基、ジ(トリメチルシリル)アミノ基、ジ(トリエチルシリル)アミノ基、ジ(トリ-*n*-プロピルシリル)アミノ基、ジ(トリ-*i*-プロピルシリル)アミノ基、ジ(*t*-ブチルシリルジメチルシリル)アミノ基、ジ(トリフェニルシリル)アミノ基、ジ(トリ-*p*-キシリルシリル)アミノ基、ジ(トリベンジルシリル)アミノ基、ジ(ジフェニルメチルシリル)アミノ基、ジ(*t*-ブチルジフェニルシリル)アミノ基、ジ(ジメチルフェニルシリル)アミノ基などが例示される。

【0034】

1価の複素環基とは、複素環化合物から水素原子1個を除いた残りの原子団をいい、炭素数は通常2~60程度であり、具体的には、チエニル基、 $\text{C}_1\sim\text{C}_{12}$ アルキルチエニル基、ピロリル基、フリル基、ピリジル基、 $\text{C}_1\sim\text{C}_{12}$ アルキルピリジル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、トリアゾリル基、オキサゾリル基、チアゾール基、チアジアゾール基などが例示される。

【0035】

ヘテロアリールオキシ基とは、複素環化合物から水素原子1個を酸素原子で置換した基をいい、 $\text{Q}^1\text{-O-}$ で示される。 Q^1 は1価の複素環基を表す。炭素数は通常2~60程度であり、具体的には、チエニルオキシ基、 $\text{C}_1\sim\text{C}_{12}$ アルキルチエニルオキシ基、ピロリルオキシ基、フリルオキシ基、ピリジルオキシ基、 $\text{C}_1\sim\text{C}_{12}$ アルキルピリジルオキシ基、イミダゾリルオキシ基、ピラゾリルオキシ基、トリアゾリルオキシ基、オキサゾリルオキシ基、チアゾールオキシ基、チアジアゾールオキシ基などが例示される。

【0036】

ヘテロアリールチオ基とは、複素環化合物から水素原子1個を硫黄原子で置換した基をいい、 $\text{Q}^2\text{-S-}$ で示される。 Q^2 は1価の複素環基を表す。炭素数は、通常2~60程度であり、具体的には、チエニルメルカプト基、 $\text{C}_1\sim\text{C}_{12}$ アルキルチエニルメルカプト基、ピロ

リルメルカプト基、フリルメルカプト基、ピリジルメルカプト基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルピリジルメルカプト基、イミダゾリルメルカプト基、ピラゾリルメルカプト基、トリアゾリルメルカプト基、オキサゾリルメルカプト基、チアゾールメルカプト基、チアジアゾールメルカプト基などが例示される。

【0037】

ヘテロアリアルオキシカルボニル基とは、複素環化合物から水素原子1個をオキシカルボニル基で置換した基をいい、 $Q^3-O(C=O)-$ で示される。 Q^3 は1価の複素環基を表す。炭素数は通常2~60程度であり、具体的には、チエニルオキシカルボニル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルチエニルオキシカルボニル基、ピロリルオキシカルボニル基、フリルオキシカルボニル基、ピリジルオキシカルボニル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルピリジルオキシカルボニル基、イミダゾリルオキシカルボニル基、ピラゾリルオキシカルボニル基、トリアゾリルオキシカルボニル基、オキサゾリルオキシカルボニル基、チアゾールオキシカルボニル基、チアジアゾールオキシカルボニル基などが例示される。

【0038】

アリールアルケニル基、アリールエチニル基におけるアリール基としては、上記のアリール基に例示の基が挙げられる。アリールアルケニル基におけるアルケニル基は、炭素数は通常2~20程度であり、ビニル基、1-プロピレニル基、2-プロピレニル基、3-プロピレニル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、ヘプテニル基、オクテニル基、シクロヘキセニル基、1, 3-ブタジエニル基などが例示される。

【0039】

式(1)、(2)における A^1 は、 $-Z^1-$ 、 $-Z^2-Z^3-$ または $-Z^4=Z^5-$ を表し、 Z^1 、 Z^2 、および Z^3 は、それぞれ独立に、O、S、C(=O)、S(=O)、 SO_2 、C(R^1)(R^2)、Si(R^3)(R^4)、N(R^5)、B(R^6)、P(R^7)またはP(=O)(R^8)を表し、 Z^4 および Z^5 は、それぞれ独立に、N、B、P、C(R^9)またはSi(R^{10})

(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 および R^{10} はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルキルオキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルキルオキシ基、アリールアルキルチオ基、アシル基、アシルオキシ基、アミド基、酸イミド基、イミン残基、アミノ基、置換アミノ基、置換シリル基、置換シリルオキシ基、置換シリルチオ基、置換シリルアミノ基、1価の複素環基、ヘテロアリアルオキシ基、ヘテロアリアルチオ基、アリールアルケニル基、アリールエチニル基、カルボキシ基、アルキルオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アリールアルキルオキシカルボニル基、ヘテロアリアルオキシカルボニル基またはシアノ基を表す。ただし、 R^1 と R^2 、 R^3 と R^4 は互いに結合して環を形成していてもよい。)を表す。

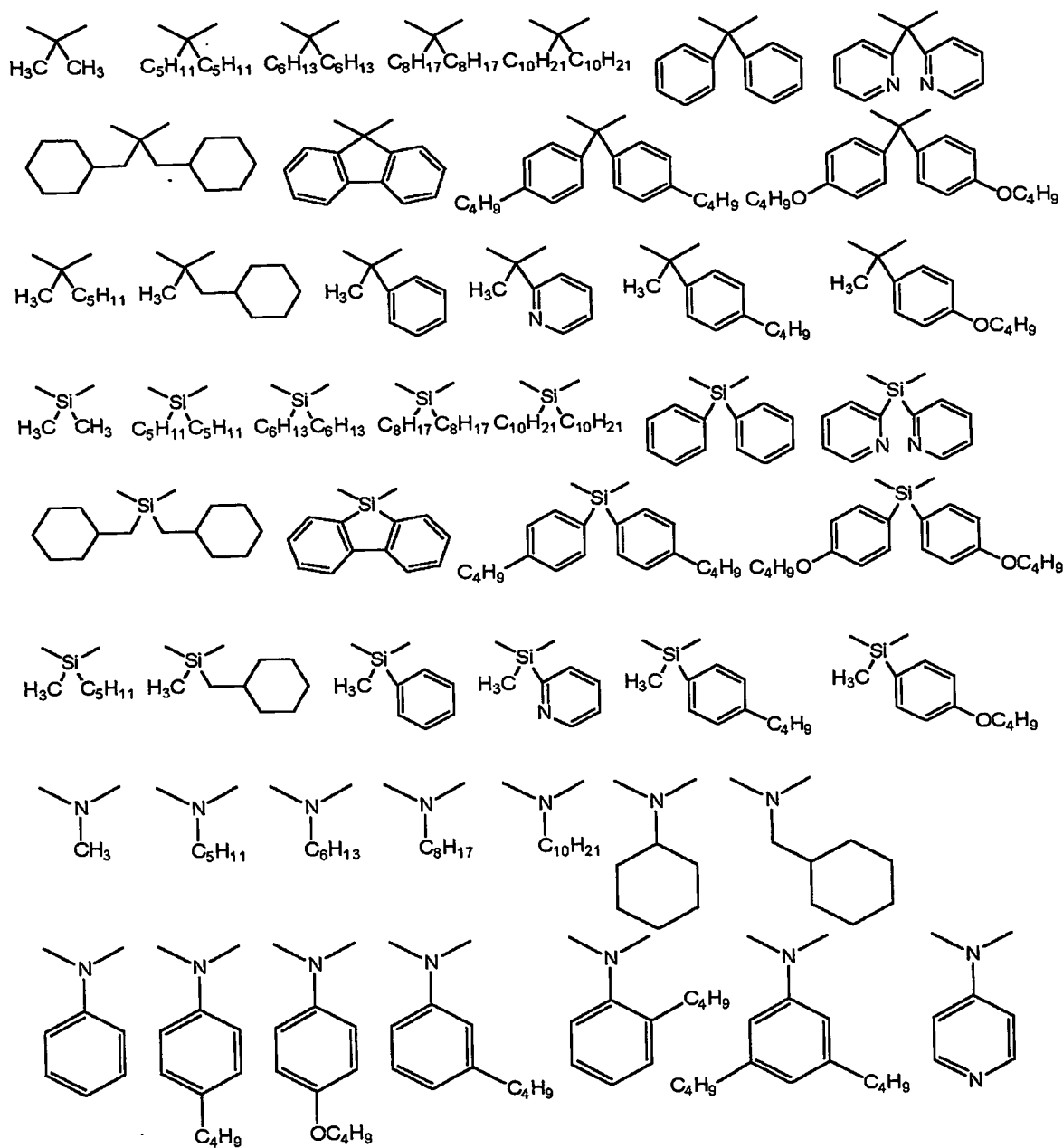
R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 および R^{10} における、ハロゲン原子、アルキル基、アルキルオキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルキルオキシ基、アリールアルキルチオ基、アシル基、アシルオキシ基、アミド基、酸イミド基、イミン残基、置換アミノ基、置換シリル基、置換シリルオキシ基、置換シリルチオ基、置換シリルアミノ基、1価の複素環基、ヘテロアリアルオキシ基、ヘテロアリアルチオ基、アリールアルケニル基、アリールエチニル基の定義、具体例は前記と同じである。

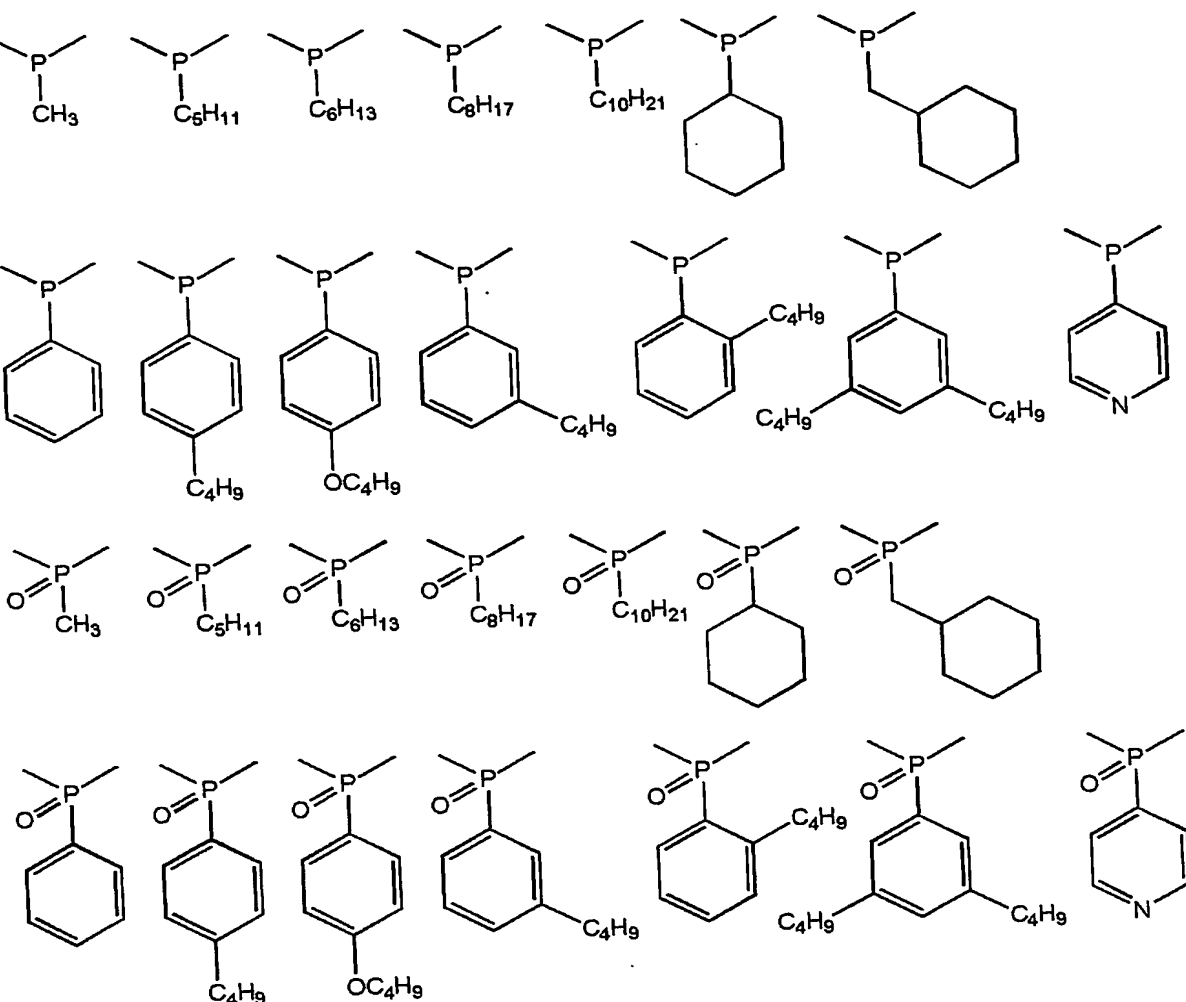
【0040】

ただし式(1)において、 Ar^2 と A^1 は Ar^1 環上の互いに隣接する原子に結合し、 Ar^1 と A^1 は Ar^2 環上の互いに隣接する原子隣に結合し、式(2)において Ar^3 と A^1 は Ar^1 環上の互いに隣接する原子に結合し、 Ar^1 と A^1 は Ar^3 環の互いに隣接する原子上に結合する。

【0041】

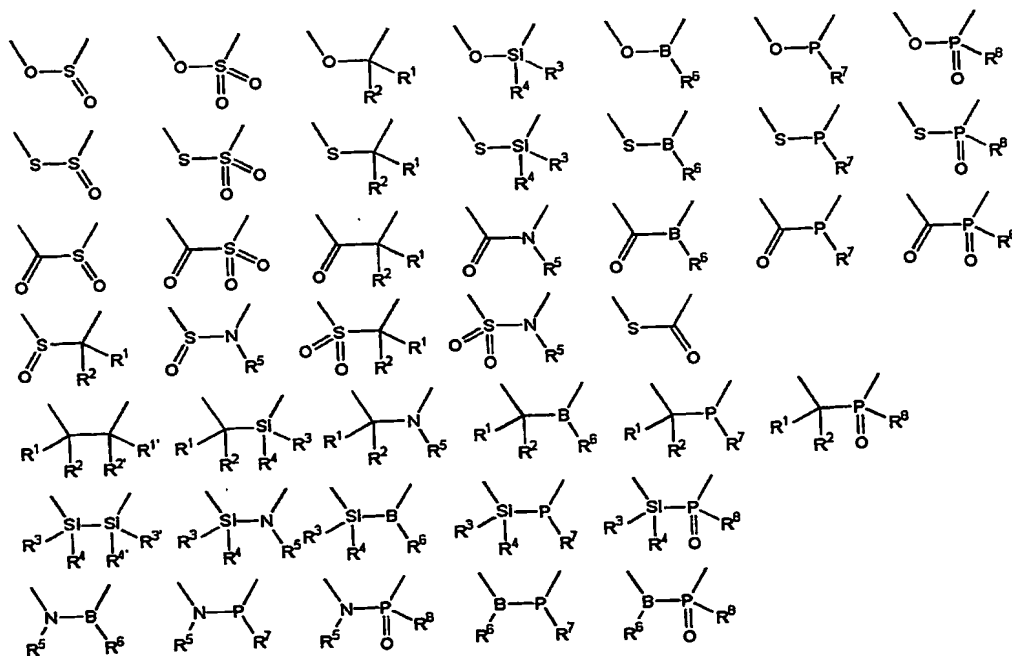
A^1 のうち、 $-Z^1-$ としては、具体的には下記に例示の基が挙げられる。





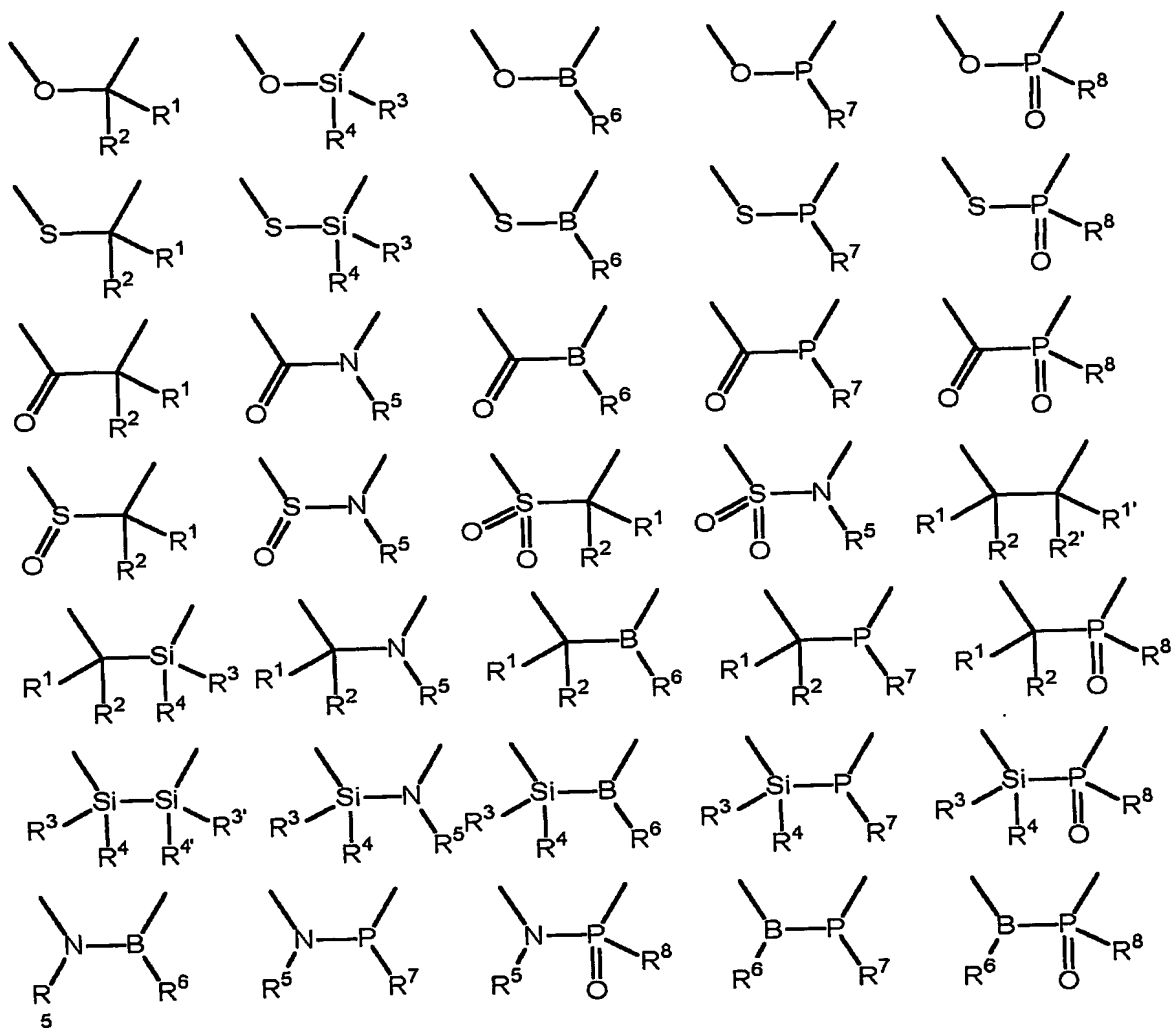
【0042】
A¹において、 $-Z^2 - Z^3$ -としては、下記(16)、(17)、(18)に例示の基が挙げられる。

【0043】



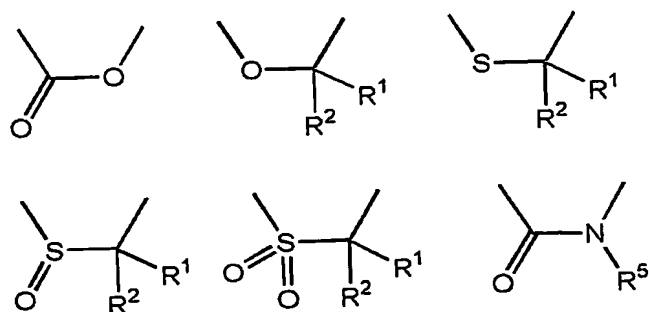
(16)

【0044】



(17)

【0045】

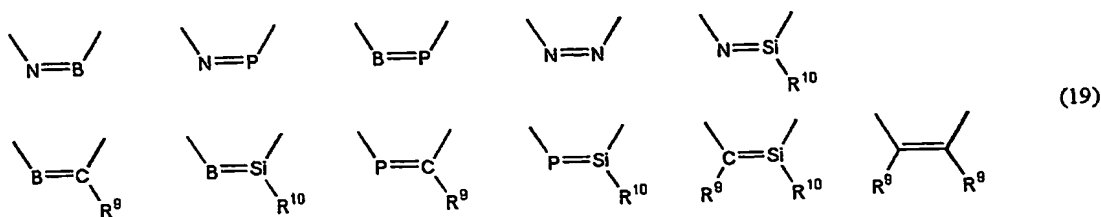


(18)

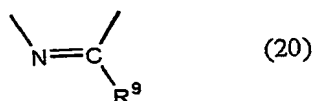
【0046】

A¹において、 $-\text{Z}^4 = \text{Z}^5 -$ としては、以下の(19)、(20)に例示の基が挙げられる。

【0047】



【0048】



【0049】

また、式(1)および(2)中、 X^1 、 X^2 、 X^3 および X^4 は、それぞれ独立にハロゲン原子、アルキルスルホネート基、アリールスルホネート基、アリールアルキルスルホネート基、ホウ酸エステル基、 $-B(OH)_2$ 、モノハロゲン化メチル基、スルホニウムメチル基、ホスホニウムメチル基、ホスホネートメチル基、シアノメチル基、ホルミル基、ビニル基、水酸基、アルキルオキシ基、アシルオキシ基、置換シリルオキシ基、アミノ基またはニトロ基を表し、式(1)における X^1 、 X^2 、 X^3 の少なくとも一つは、ハロゲン原子、アルキルスルホネート基、アリールスルホネート基、アリールアルキルスルホネート基、ホウ酸エステル基、 $-B(OH)_2$ 、モノハロゲン化メチル基、スルホニウムメチル基、ホスホニウムメチル基、ホスホネートメチル基、シアノメチル基、ホルミル基およびビニル基から選ばれ、式(2)における、 X^1 、 X^2 、 X^3 および X^4 の少なくとも一つはハロゲン原子、アルキルスルホネート基、アリールスルホネート基、アリールアルキルスルホネート基、ホウ酸エステル基、 $-B(OH)_2$ 、モノハロゲン化メチル基、スルホニウムメチル基、ホスホニウムメチル基、ホスホネートメチル基、シアノメチル基、ホルミル基およびビニル基から選ばれる。

【0050】

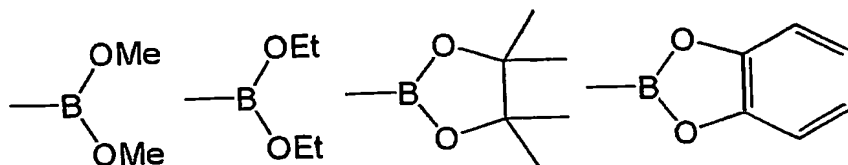
ここに、ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、よう素が例示され、好ましくは、塩素、臭素またはヨウ素である。

【0051】

アルキルスルホネート基としては、メタンスルホネート基、エタンスルホネート基、トリフルオロメタンスルホネート基などが例示され、アリールスルホネート基としては、ベンゼンスルホネート基、p-トルエンスルホネート基などが例示され、アリールアルキルスルホネート基としては、ベンジルスルホネート基などが例示される。

【0052】

ホウ酸エステル基としては、下記式で示される基が例示される。



【0053】

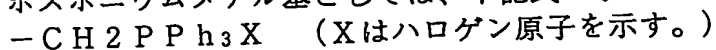
モノハロゲン化メチル基としては、フッ化メチル基、塩化メチル基、臭化メチル基、ヨウ化メチル基が例示される。

【0054】

スルホニウムメチル基としては、下記式で示される基が例示される。
 $-CH_2SMe_2X$ 、 $-CH_2SPPh_2X$ (X はハロゲン原子を示す。)

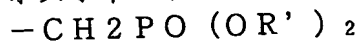
【0055】

ホスホニウムメチル基としては、下記式で示される基が例示される。



【0056】

ホスホネートメチル基としては、下記式で示される基が例示される。



(R' はアルキル基、アリール基またはアリールアルキル基を示す。)

【0057】

上記式(1)または(2)で示される化合物が、縮合反応性官能基と縮合反応性官能基前駆体とを有する場合、縮合反応をおこなった後に縮合反応性官能基前駆体を官能基変換し、更に縮合反応をおこなうことにより位置選択的な置換基導入や重合反応をおこなうことができる。

なお、縮合反応性官能基としては、ハロゲン原子、アルキルスルホネート基、アリールスルホネート基、アリールアルキルスルホネート基、ホウ酸エステル基、 $-\text{B}(\text{OH})_2$ 、モノハロゲン化メチル基、スルホニウムメチル基、ホスホニウムメチル基、ホスホネートメチル基、シアノメチル基、ホルミル基、またはビニル基が挙げられ、縮合反応性官能基前駆体とは、官能基変換をおこなうことにより縮合反応性官能基に変換できる官能基を指し、具体的には、水酸基、アルキルオキシ基、アシルオキシ基、置換シリルオキシ基、アミノ基またはニトロ基が挙げられる。

【0058】

また、縮合反応性官能基前駆体を縮合反応性官能基へと変換する方法としては、縮合反応性官能基前駆体が水酸基の場合、塩基の存在下、アルキルスルホン酸無水物または塩化アルキルスルホニルと反応させることによりアルキルスルホネート基へと変換することができる。同様にして対応するスルホン酸無水物または塩化スルホニルを用いることにより、アリールスルホネート、アリールアルキルスルホネート基へと変換することができる。

【0059】

縮合反応性官能基前駆体がアルキルオキシ基の場合、三臭化ホウ素などを用いて水酸基へと変換した後に、上記の方法を用いてアルキルスルホネート基、アリールスルホネートまたはアリールアルキルスルホネート基へと変換することができる。

【0060】

縮合反応性官能基前駆体がアシルオキシ基の場合、塩基性条件での加水分解または還元剤との反応で水酸基へと変換した後に、上記の方法を用いてアルキルスルホネート基、アリールスルホネートまたはアリールアルキルスルホネート基へと変換することができる。

【0061】

縮合反応性官能基前駆体が置換シリルオキシ基の場合、酸性条件での加水分解、塩基性条件での加水分解、フッ化物イオンとの反応で水酸基へと変換した後に、上記の方法を用いてアルキルスルホネート基、アリールスルホネートまたはアリールアルキルスルホネート基へと変換することができる。

【0062】

縮合反応性官能基前駆体がアミノ基の場合、Sandmeyer反応により、ハロゲン原子へと変換することができる。

【0063】

縮合反応性官能基前駆体がニトロ基の場合、還元剤との反応でアミノ基へと変換した後に、上記の方法を用いてハロゲン原子へと変換することができる。

【0064】

上記式(1)または(2)で示される化合物が、縮合反応性官能基と縮合反応性官能基前駆体とを有する場合、ポリマーにした時の発光強度の観点から、 A^1 が、O、C(R^1)(R^2)、N(R^5)またはB(R^6)である場合が好ましい。

【0065】

また、ポリマーにした時の発光強度の観点から、 $-Z^2-Z^3-$ のうち、 Z^2 と Z^3 が互いに異なるものまたは $-Z^4=Z^5-$ 表される場合も好ましい。具体的には、上記式(16)、(17)、(18)、(19)または(20)に例示の基が挙げられる。

【0066】

中でも、 A^1 が $O-C(=O)$ 、 $O-C(R^1)(R^2)$ 、 $S-C(R^1)(R^2)$ 、 $S(=O)-C(R^1)(R^2)$ 、 $SO_2-C(R^1)(R^2)$ 、 $N(R^5)-C(=O)$ または $N=C(R^9)$ である場合、より好ましい。具体的には、上記式(18)および(20)に例示の基が挙げられる。

【0067】

また、式(1)における X^1 、 X^2 、 X^3 の全てが、ハロゲン原子、アルキルスルホネート基、アリアルスルホネート基、アリアルアルキルスルホネート基、ホウ酸エステル基、 $-B(OH)_2$ 、モノハロゲン化メチル基、スルホニウムメチル基、ホスホニウムメチル基、ホスホネートメチル基、シアノメチル基、ホルミル基、ビニル基から選ばれる場合、式(2)における X^1 、 X^2 、 X^3 および X^4 の全てがハロゲン原子、アルキルスルホネート基、アリアルスルホネート基、アリアルアルキルスルホネート基、ホウ酸エステル基、 $-B(OH)_2$ 、モノハロゲン化メチル基、スルホニウムメチル基、ホスホニウムメチル基、ホスホネートメチル基、シアノメチル基、ホルミル基、ビニル基から選ばれる化合物である場合、直接重合に供すると分岐ポリマーを与えることから好ましい。

【0068】

中でも、縮合反応の反応部位の制御が可能なことから、(1)式において X^1 、 X^2 、 X^3 のうち少なくとも1つが他と異なる官能基である場合および(2)式において X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 のうち少なくとも1つが他と異なる官能基である場合が好ましい。

【0069】

ポリマーにした時の発光強度の観点から、 A^1 が、 O 、 S 、 $S(=O)$ または SO_2 である場合が好ましく、ポリマーにした時の電荷輸送性の観点から、 A^1 が、 $C(R^1)(R^2)$ 、 $Si(R^3)(R^4)$ 、 $N(R^5)$ 、 $B(R^6)$ 、 $P(R^7)$ もしくは $P(=O)(R^8)$ である場合が好ましい。

【0070】

また、ポリマーにした時の発光強度の観点から、 $-Z^2-Z^3-$ または $-Z^4=Z^5-$ 表される場合も好ましい。具体的には、上記式(16)、(17)、(18)、(19)または(20)に例示の基が挙げられる。

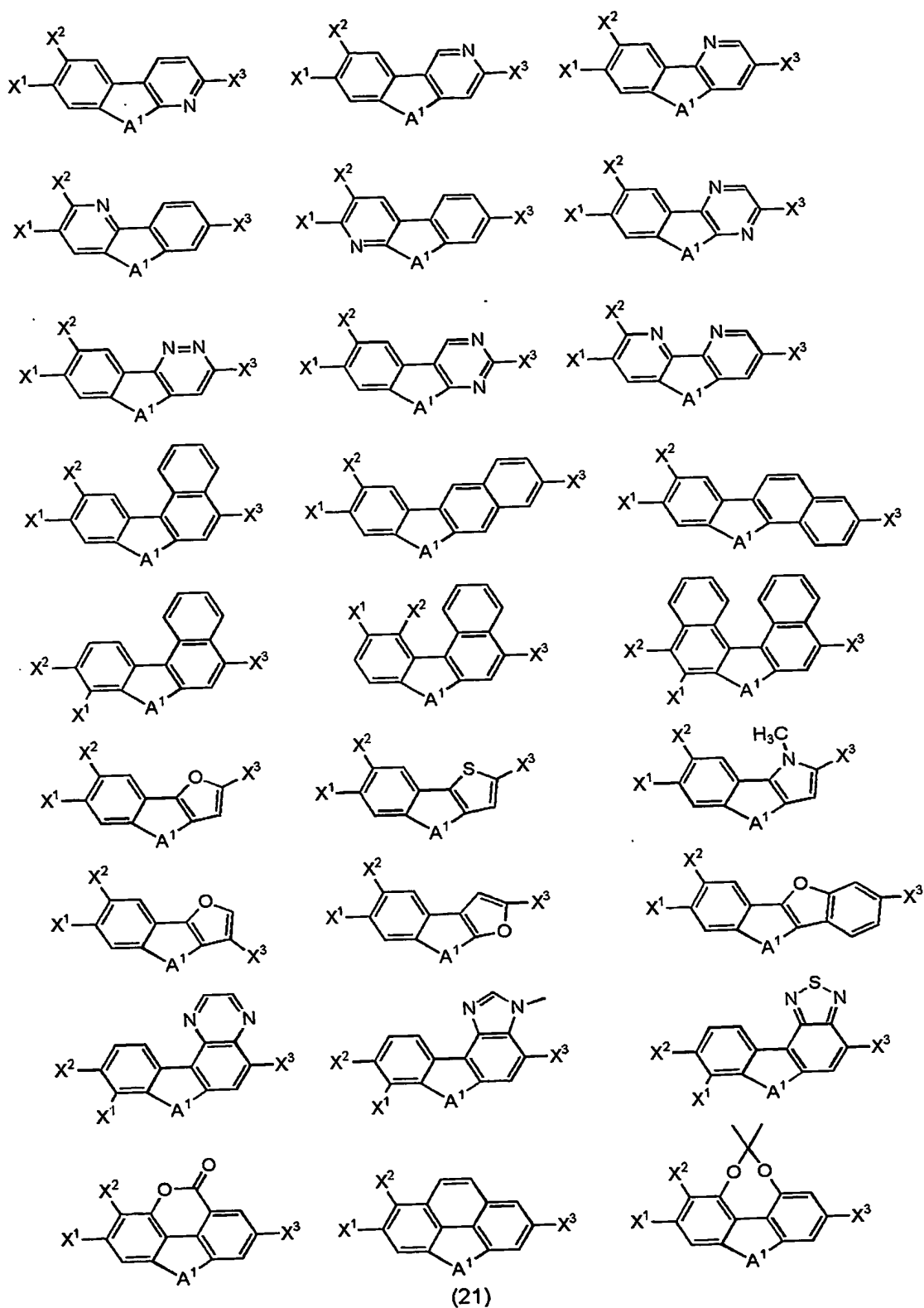
【0071】

中でも、 A^1 が $O-C(=O)$ 、 $O-C(R^1)(R^2)$ 、 $S-C(R^1)(R^2)$ 、 $S(=O)-C(R^1)(R^2)$ 、 $SO_2-C(R^1)(R^2)$ 、 $N(R^5)-C(=O)$ または $N=C(R^9)$ である場合、より好ましい。具体的には、上記式(18)または(20)に例示の基が挙げられる。

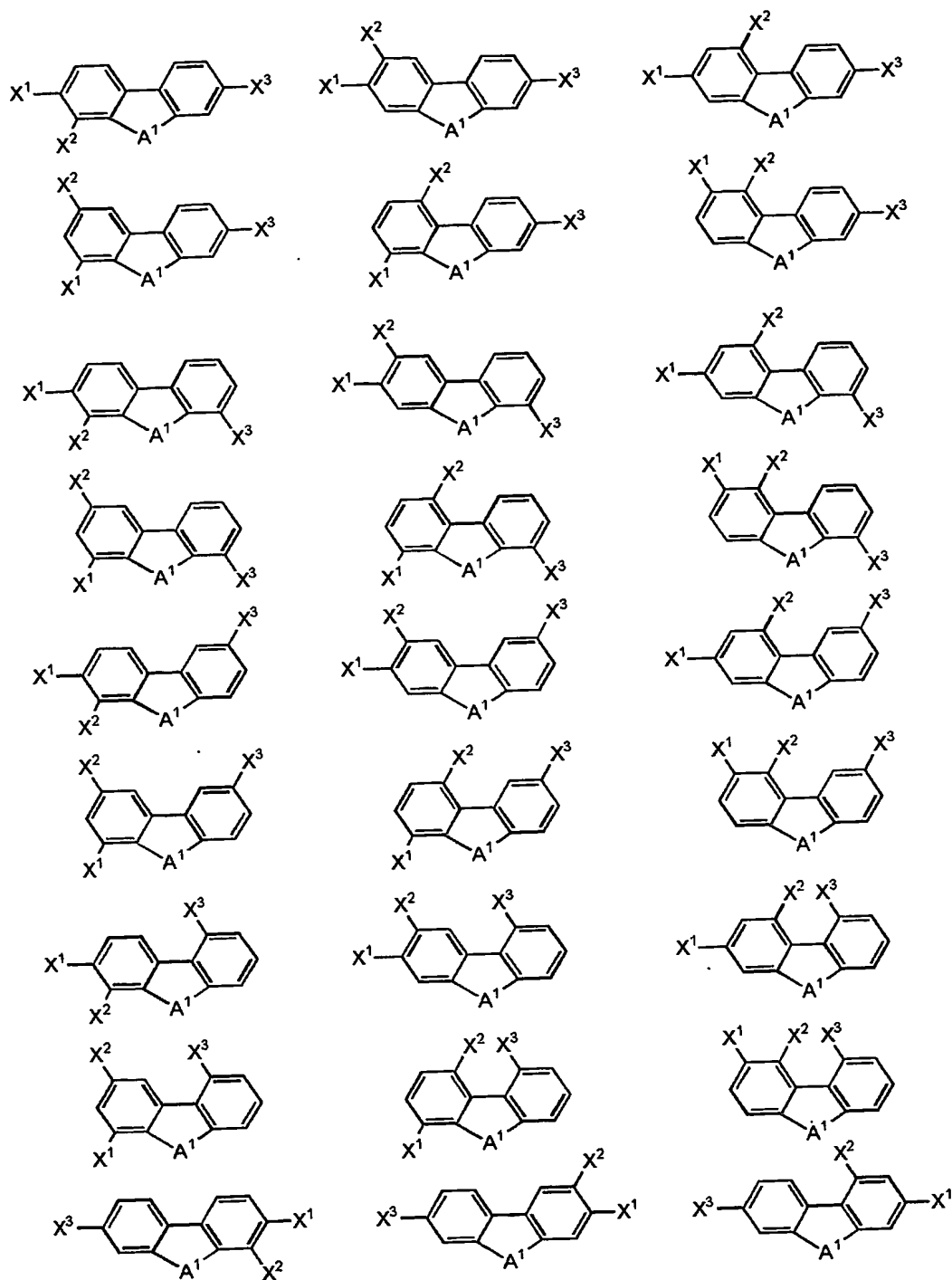
【0072】

式(1)で示される化合物としては、下記(21)、(22)の化合物が例示される。

【0073】



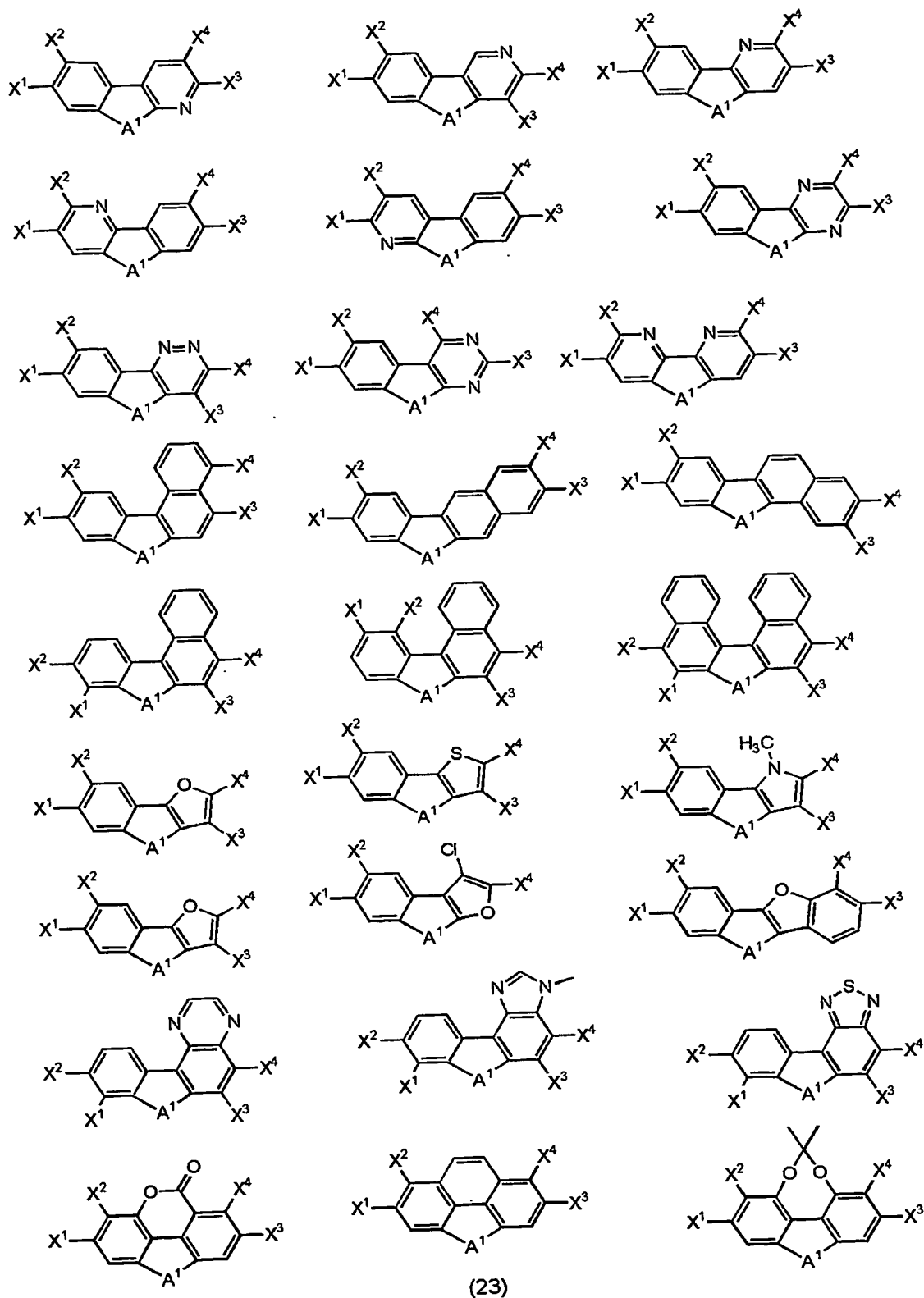
【0074】



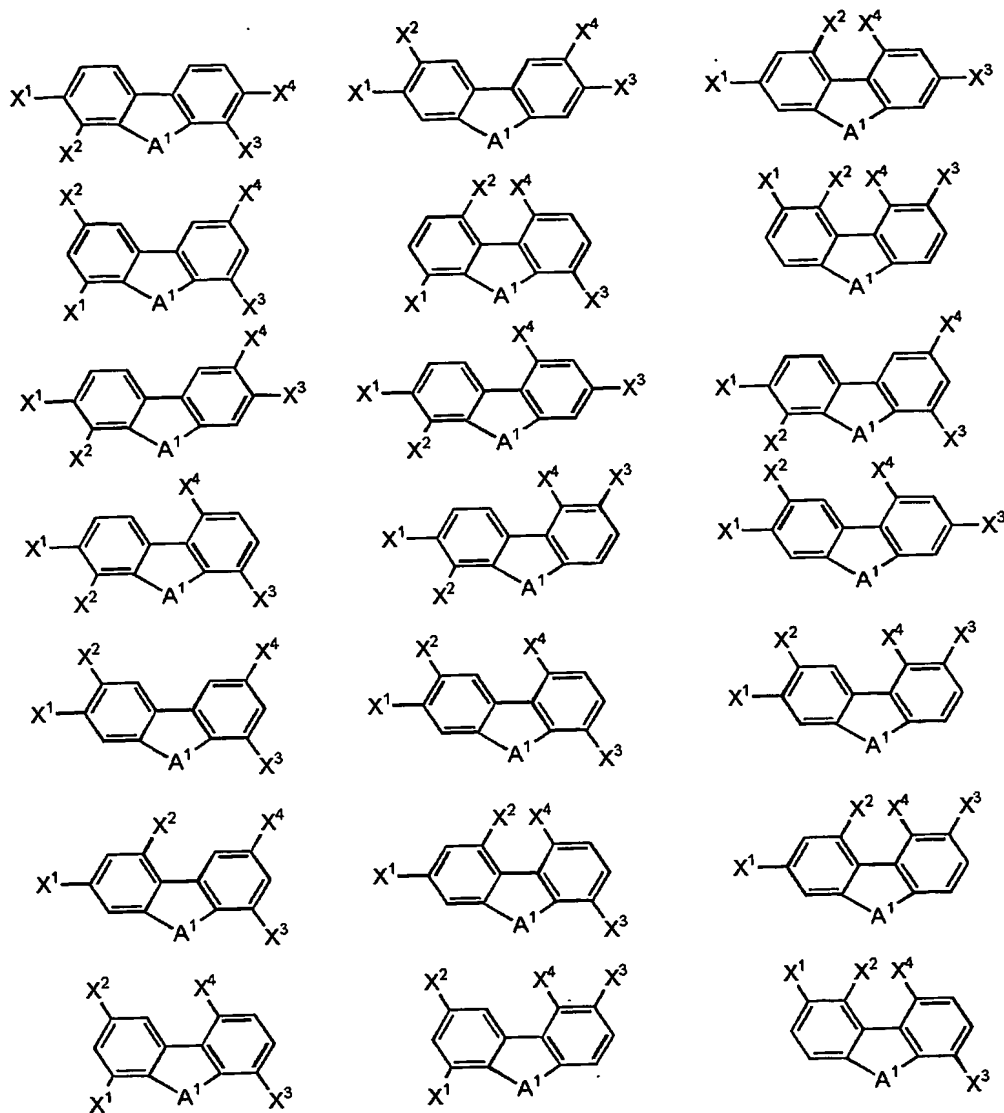
(22)

【0075】
式(2)で示される化合物としては、下記(23)、(24)の化合物が例示される。

【0076】



【0077】

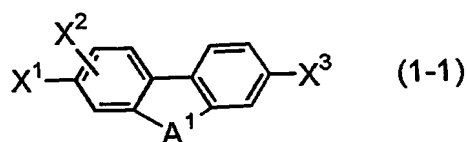


(24)

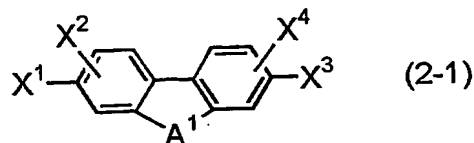
【0078】

特に、下記式(1-1)または(2-1)で表される場合、化合物の安定性の観点から好ましい。

【0079】



(1-1)



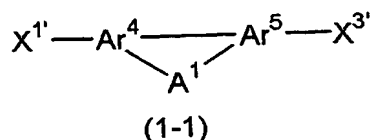
(2-1)

式中、 A^1 、 X^1 、 X^2 、 X^3 および X^4 は上記と同じ。ベンゼン環上に置換基を有していてもよく、置換基が互いに結合して環を形成していてもよい。置換基としては、アルキル基、アルキルオキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルキルオキシ基、アリールアルキルチオ基、アチオ基、アシルオキシ基、アミド基、酸イミド基、イミン残基、アミノ基、置換アミノ基、シル基、アシルオキシ基、アミド基、酸イミド基、イミン残基、アミノ基、置換アミノ基、置換シリル基、置換シリルオキシ基、置換シリルチオ基、置換シリルアミノ基、1価の複素環基、ヘテロアリールオキシ基、ヘテロアリールチオ基、アリールアルケニル基、アリールエチニル基、カルボキシル基、アルキルオキシカルボニル基、アリールオキシカル

ボニル基、アリールアルキルオキシカルボニル基、ヘテロアリールオキシカルボニル基またはシアノ基が挙げられる。

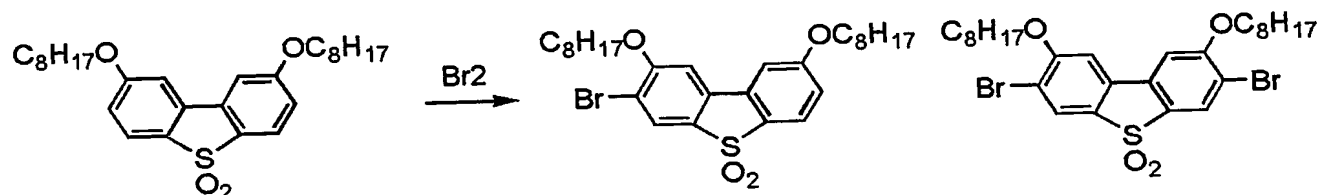
【0080】

(1) または (2) で示される化合物の合成法について述べる。



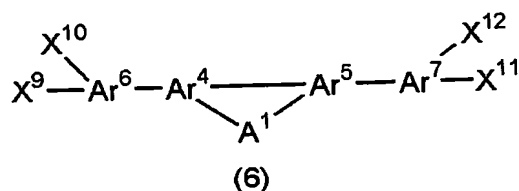
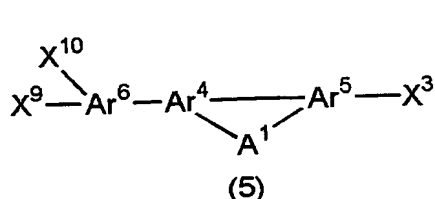
上記式 (1) または (2) で示される化合物は、上記式 (1-1) で示される化合物をハロゲン化する方法などにより製造することができる。X¹ および X³ はそれぞれ独立に、ハロゲン原子、アルキルスルホネート基、アリールスルホネート基、アリールアルキルスルホネート基、ホウ酸エステル基、-B(OH)₂、モノハロゲン化メチル基、スルホニウムメチル基、ホスホニウムメチル基、ホスホネートメチル基、シアノメチル基、ホルミル基もしくはビニル基、またはハロゲン原子、アルキルスルホネート基、アリールスルホネート基、アリールアルキルスルホネート基、ホウ酸エステル基、-B(OH)₂、モノハロゲン化メチル基、スルホニウムメチル基、ホスホニウムメチル基、ホスホネートメチル基、シアノメチル基、ホルミル基もしくはビニル基に変換可能な官能基を表す。中でも、X¹ および X³ は電子供与基が好ましい。

以下に合成法を例示する。



【0081】

次に、式 (5) または (6) で示される化合物について述べる。



【0082】

式中、A¹ および X³ は、前記と同じ意味を表し、Ar⁴、Ar⁵、Ar⁶ および Ar⁷ は、それぞれ独立に3価の芳香族炭化水素基または3価の複素環基を表し、該Ar⁴、Ar⁵、Ar⁶ および Ar⁷ は置換基を有していてもよく、Ar⁴ および Ar⁵ が置換基を有する場合、それらが結合して環を形成していてもよい。

ここに、3価の芳香族炭化水素基、3価の複素環基、Ar⁴、Ar⁵、Ar⁶ および Ar⁷ が有していてもよい置換基等の定義、具体例等は、式 (1)、(2) におけるそれらの定義、具体例等と同様である。

【0083】

また、X⁹、X¹⁰、X¹¹ および X¹² は、それぞれ独立にハロゲン原子、アルキルスルホネート基、アリールスルホネート基、アリールアルキルスルホネート基、ホウ酸エステル基、-B(OH)₂、モノハロゲン化メチル基、スルホニウムメチル基、ホスホニウムメチル基、ホスホネートメチル基、シアノメチル基、ホルミル基もしくはビニル基に変換可能な官能基を表す。

ムメチル基、ホスホネートメチル基、シアノメチル基、ホルミル基、ビニル基、水酸基、アルキルオキシ基、アシルオキシ基、置換シリルオキシ基、アミノ基またはニトロ基を表し、式(5)における X^9 、 X^{10} および X^3 の少なくとも一つが、ハロゲン原子、アルキルスルホネート基、アリールスルホネート基、アリールアルキルスルホネート基、ホウ酸エステル基、 $-B(OH)_2$ 、モノハロゲン化メチル基、スルホニウムメチル基、ホスホニウムメチル基、ホスホネートメチル基、シアノメチル基、ホルミル基およびビニル基から選ばれ式(6)における、 X^9 、 X^{10} 、 X^{11} および X^{12} の少なくとも一つは、ハロゲン原子、アルキルスルホネート基、アリールスルホネート基、アリールアルキルスルホネート基、ホウ酸エステル基、 $-B(OH)_2$ 、モノハロゲン化メチル基、スルホニウムメチル基、ホスホニウムメチル基、ホスホネートメチル基、シアノメチル基、ホルミル基およびビニル基から選ばれる。

ここに、 X^9 、 X^{10} 、 X^{11} および X^{12} における、ハロゲン原子、アルキルスルホネート基、アリールスルホネート基、アリールアルキルスルホネート基、ホウ酸エステル基、 $-B(OH)_2$ 、モノハロゲン化メチル基、スルホニウムメチル基、ホスホニウムメチル基、ホスホネートメチル基、アルキルオキシ基、アシルオキシ基、置換シリルオキシ基、の定義、具体例等は、式(1)、(2)におけるそれらの定義、具体例等と同様である。

【0084】

上記式(5)または(6)で示される化合物が、縮合反応性官能基と縮合反応性官能基前駆体とを有する場合、縮合反応をおこなった後に縮合反応性官能基前駆体を官能基変換し、更に縮合反応をおこなうことにより位置選択的な置換基導入や重合反応をおこなうことができる。

【0085】

上記式(5)または(6)で示される化合物が、縮合反応性官能基と縮合反応性官能基前駆体とを有する場合、ポリマーにした時の発光強度の観点から、 A^1 がO、S、S(=O)、SO₂またはSi(R³)(R⁴)、N(R⁵)である場合が好ましい。

【0086】

また、 $-Z^2-Z^3$ または $-Z^4=Z^5$ 表される場合も好ましい。具体的には、上記式(16)、(17)、(18)、(19)または(20)に例示の基が挙げられる。

【0087】

中でも、 A^1 がO-C(=O)、O-C(R¹)(R²)、N(R⁵)-C(=O)またはN=C(R⁹)である場合が好ましい。

【0088】

また、式(5)における X^1 、 X^2 および X^3 の全てが、ハロゲン原子、アルキルスルホネート基、アリールスルホネート基、アリールアルキルスルホネート基、ホウ酸エステル基、 $-B(OH)_2$ 、モノハロゲン化メチル基、スルホニウムメチル基、ホスホニウムメチル基、ホスホネートメチル基、シアノメチル基、ホルミル基、ビニル基から選ばれる場合、式(6)における X^1 、 X^2 、 X^3 および X^4 の全てがハロゲン原子、アルキルスルホネート基、アリールスルホネート基、アリールアルキルスルホネート基、ホウ酸エステル基、 $-B(OH)_2$ 、モノハロゲン化メチル基、スルホニウムメチル基、ホスホニウムメチル基、ホスホネートメチル基、シアノメチル基、ホルミル基およびビニル基から選ばれる場合、直接重合に供すると分岐ポリマーを与えることから好ましい。

【0089】

中でも、縮合反応の反応部位の制御が可能なことから、(5)式において X^3 、 X^9 、 X^{10} のうち少なくとも1つが他と異なる官能基である場合および(6)式において X^9 、 X^{10} 、 X^{11} 、 X^{12} のうち少なくとも1つが他と異なる官能基である場合が好ましい。

【0090】

ポリマーにした時の発光強度の観点から A^1 がO、S、S(=O)、SO₂またはSi(R³)(R⁴)、N(R⁵)である場合が好ましい。

【0091】

また、 $-Z^2-Z^3$ - または $-Z^4=Z^5$ - 表される場合も好ましい。具体的には、上記式(16)、(17)、(18)、(19)または(20)に例示の基が挙げられる。

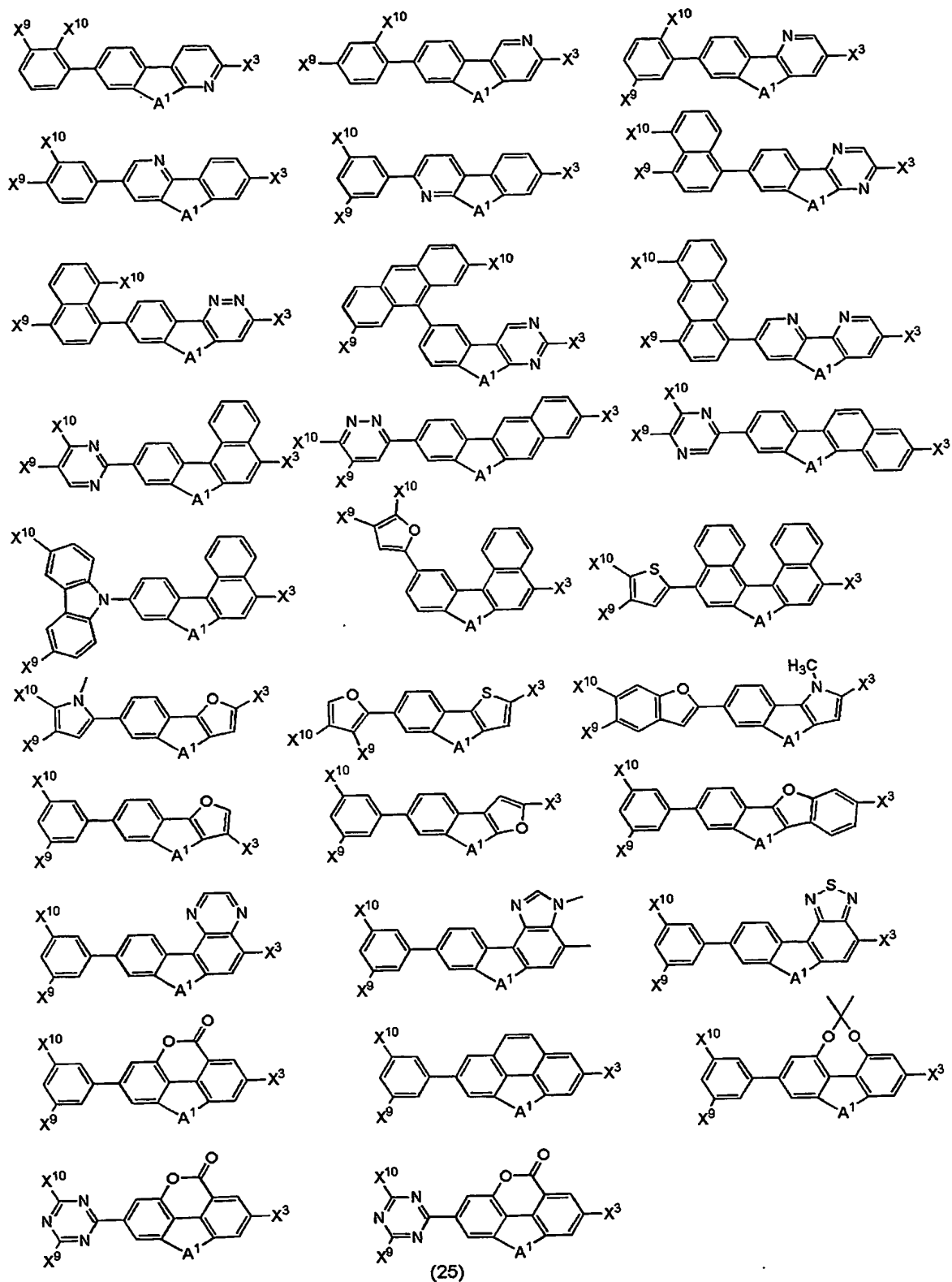
【0092】

中でも、 A^1 が $O-C(=O)$ 、 $O-C(R^1)(R^2)$ 、 $N(R^5)-C(=O)$ または $N=C(R^9)$ である場合が好ましい。

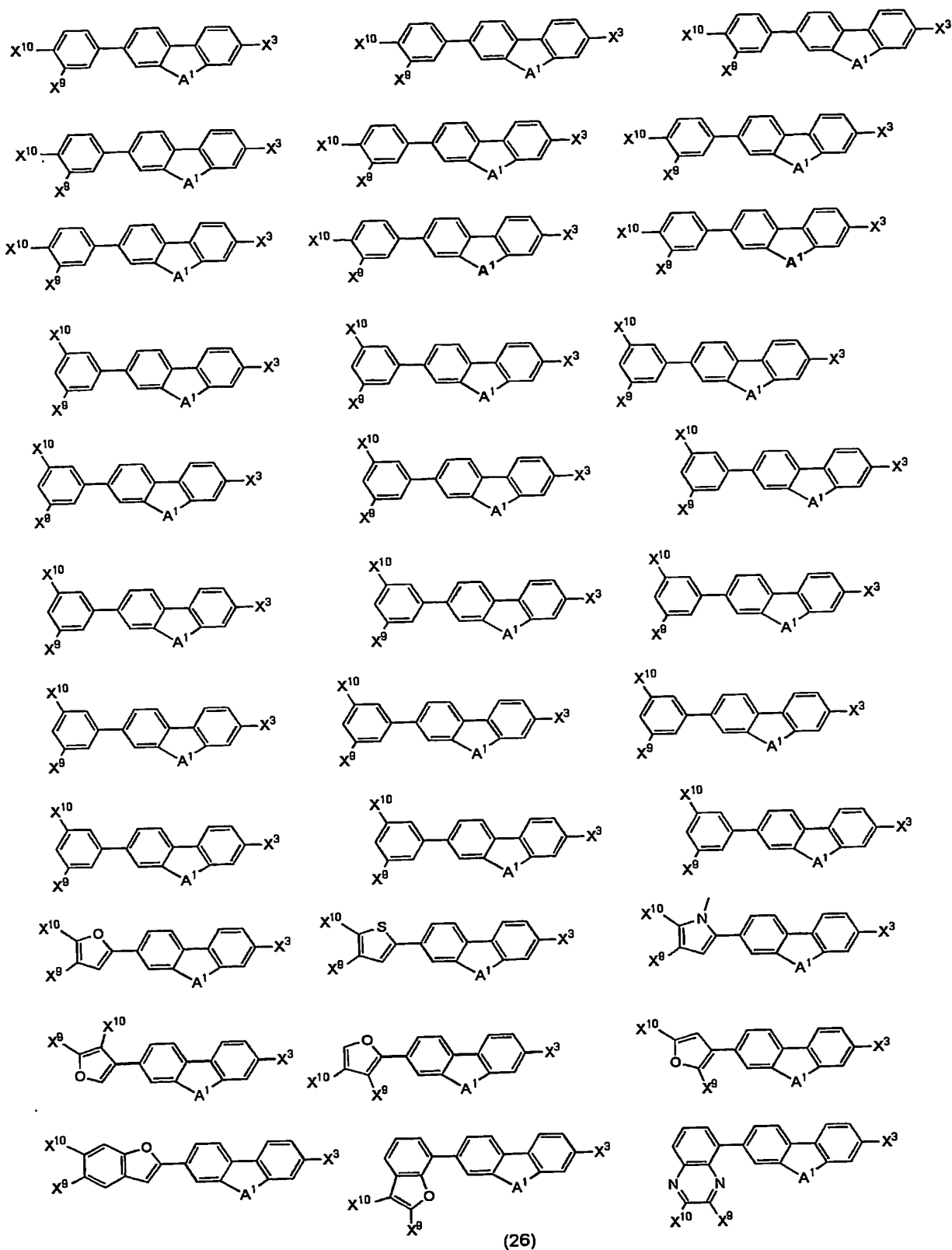
【0093】

式(5)で示される化合物としては、下記(25)および(26)に例示の化合物が挙げられる。

【0094】

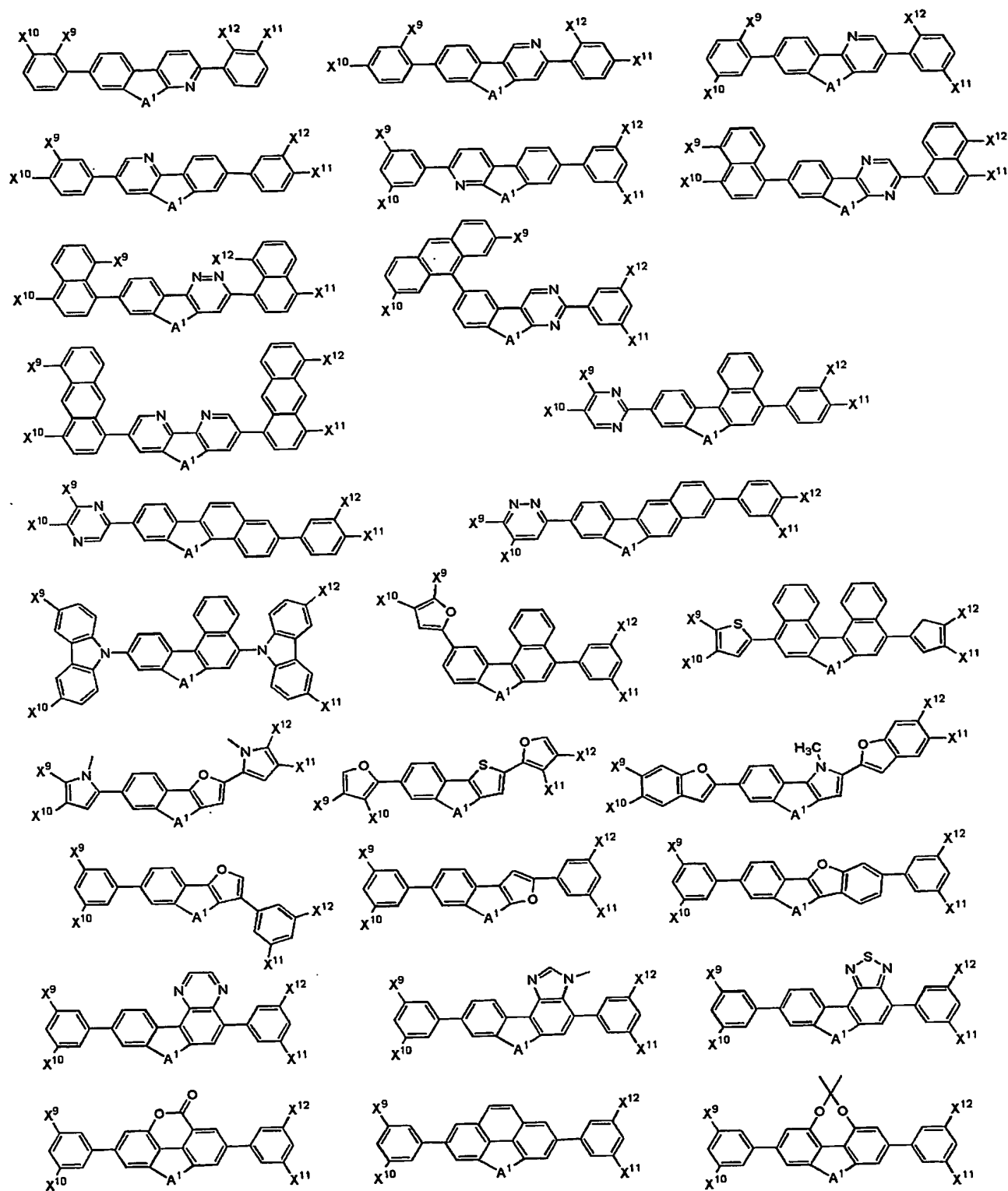


【0095】



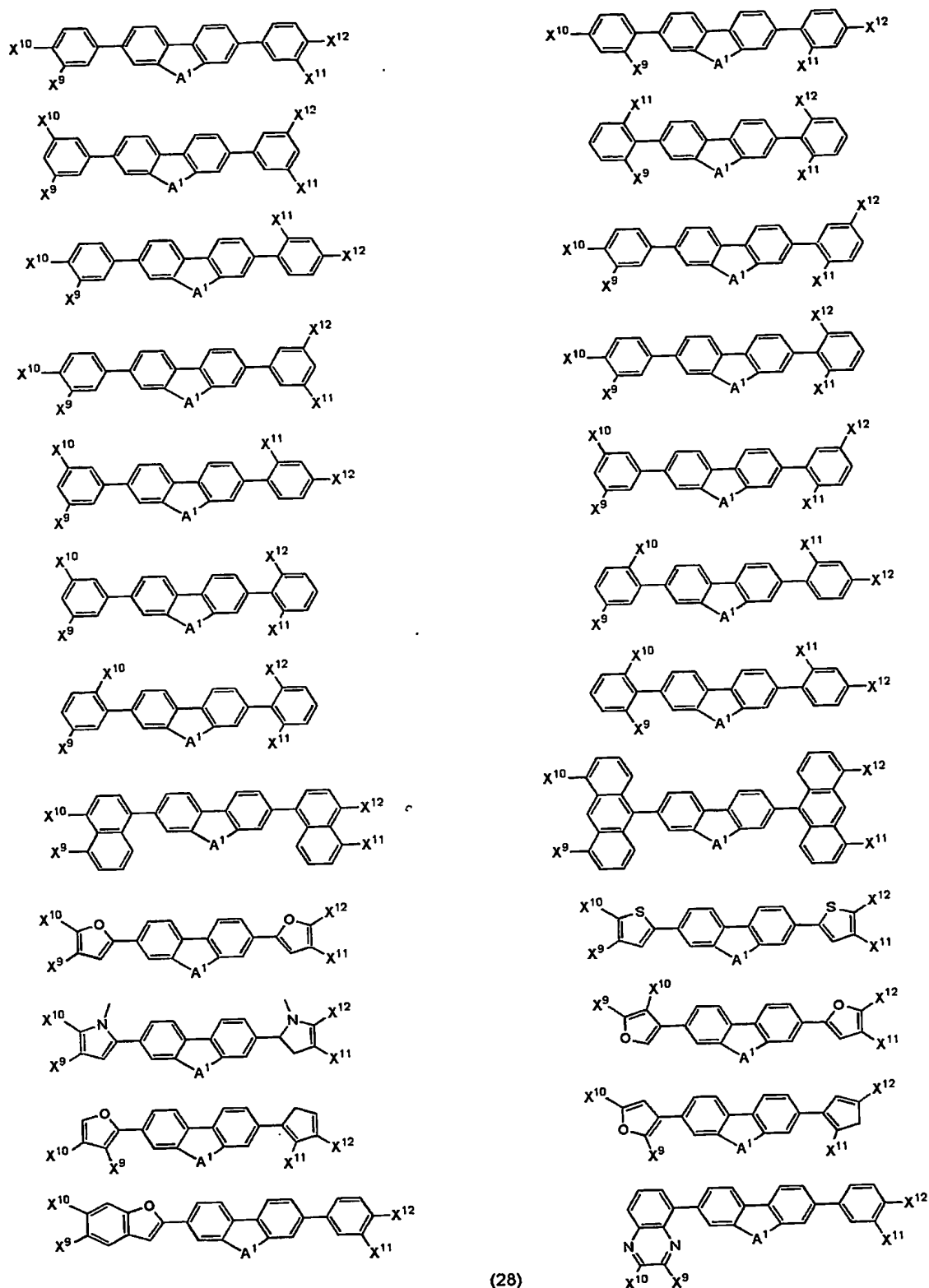
【0096】
式(6)で示される化合物としては、下記(27)および(28)に例示の化合物が挙げられる。

【0097】



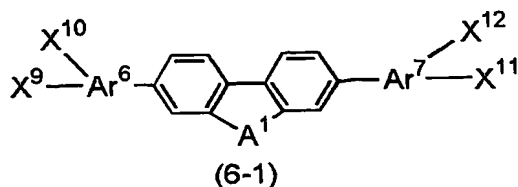
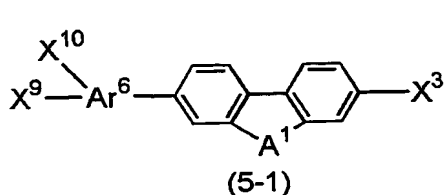
(27)

【0098】



【0099】

特に、下記式（5-1）または（6-1）で表される場合、化合物の安定性の観点から好ましい。

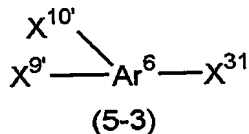
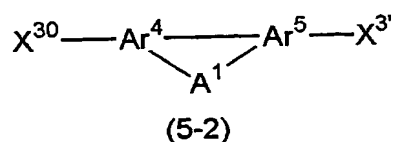


【0100】

式中、 Ar^6 、 Ar^7 、 A^1 、 X^3 、 X^9 、 X^{10} 、 X^{11} および X^{12} は上記と同じ。ベンゼン環上に置換基を有していてもよく、置換基が互いに結合して環を形成していてもよい。置換基としては、アルキル基、アルキルオキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルキルオキシ基、アリールアルキルチオ基、アシル基、アシルオキシ基、アミド基、酸イミド基、イミン残基、アミノ基、置換アミノ基、置換シリル基、置換シリルオキシ基、置換シリルチオ基、置換シリルアミノ基、1価の複素環基、ヘテロアリールオキシ基、ヘテロアリールチオ基、アリールアルケニル基、アリールエチニル基、カルボキシ基、アルキルオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アリールアルキルオキシカルボニル基、ヘテロアリールオキシカルボニル基またはシアノ基が挙げられる。

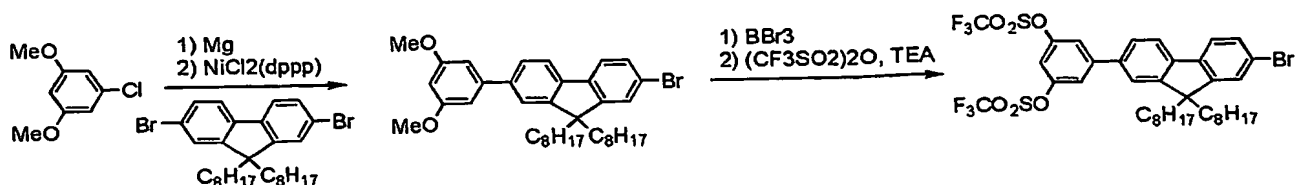
【0101】

次に(5)式で表される化合物の合成法について述べる。



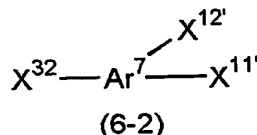
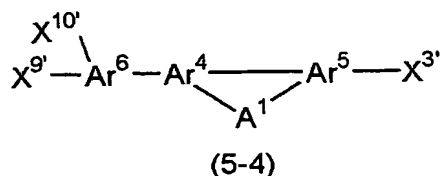
上記式(5)で示される化合物は、上記式(5-2)で示される化合物と(5-3)で示される化合物1当量をクロスカップリングさせた後に、 $X^{3'}$ 、 $X^{9'}$ および $X^{10'}$ をそれぞれ X^3 、 X^9 および X^{10} へと変換する方法などにより製造することができる。式中、 A^1 、 Ar^4 、 Ar^5 および Ar^6 は、上記と同じ意味を表す。 $X^{3'}$ 、 $X^{9'}$ および $X^{10'}$ はそれぞれ独立にハロゲン原子、アルキルスルホネート基、アリールスルホネート基、アリールアルキルスルホネート基、ホウ酸エステル基、 $-B(OH)_2$ 、モノハロゲン化メチル基、スルホニウムメチル基、ホスホニウムメチル基、ホスホネートメチル基、シアノメチル基、ホルミル基もしくはビニル基、またはハロゲン原子、アルキルスルホネート基、アリールスルホネート基、アリールアルキルスルホネート基、ホウ酸エステル基、 $-B(OH)_2$ 、モノハロゲン化メチル基、スルホニウムメチル基、ホスホニウムメチル基、ホスホネートメチル基、シアノメチル基、ホルミル基もしくはビニル基に変換可能な官能基を表す。 X^{30} および X^{31} は、それぞれ独立にハロゲン原子、アルキルスルホネート基、アリールスルホネート基、アリールアルキルスルホネート基、トリアルキルスズ基、ホウ酸エステル基または $-B(OH)_2$ を表す。

クロスカップリングの方法としては、Suzukiカップリング、Grignardカップリング、Stilleカップリングなどが例示される。 X^9 および X^{10} に変換可能な官能基としては、例えば、水酸基、アルキルオキシ基、アシルオキシ基、置換シリルオキシ基、アミノ基またはニトロ基などが例示される。官能基変換の方法としては、上記の通りである。以下に合成法を例示する。

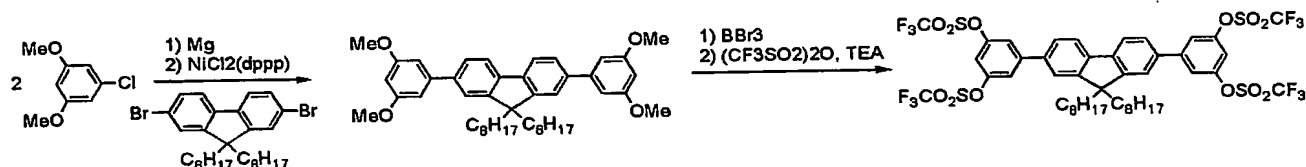


【0102】

次に(6)式で表される化合物の合成法について述べる。

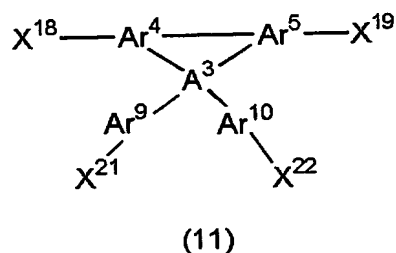
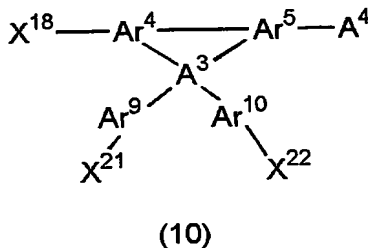
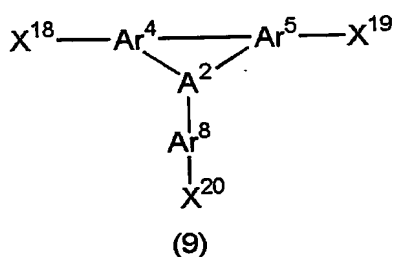


上記式(6)で示される化合物は、例えば上記式(5-4)で示される化合物と(6-2)で示される化合物をクロスカップリングさせた後に、 $X^{9'}$ 、 $X^{10'}$ 、 $X^{11'}$ および $X^{12'}$ をそれぞれ X^9 、 X^{10} 、 X^{11} および X^{12} へと変換する方法などにより製造することができる。クロスカップリングの方法としては、上記と同じ方法が挙げられる。また、(6)で示される化合物は、(5-2)で示される化合物と(5-3)で示される化合物2当量とを反応させた後に $X^{9'}$ および $X^{10'}$ をそれぞれ X^9 および X^{10} 変換する方法などによっても製造することができる。



【0103】

次に、式(9)、(10)または(11)で示される化合物について述べる。



【0104】

式中、 Ar^4 および Ar^5 は、前記と同じ意味を表し、 Ar^8 、 Ar^9 および Ar^{10} はそれぞれ独立にアリーレン基または2価の複素環基を表し、該 Ar^4 、 Ar^5 、 Ar^8 、 Ar^9 および Ar^{10} は置換基を有していてもよく、 Ar^4 および Ar^5 が置換基を有する場合、それらが結合して環を形成していてもよく、 Ar^9 および Ar^{10} が置換基を有する場合、それらが結合して環を形成していてもよく、 Ar^9 および Ar^{10} が直接結合して環を形成していてもよい。

【0105】

ここにアリーレン基とは、芳香族炭化水素化合物から2つの水素原子を除いた残りの原子団をいい、通常炭素数6~60、好ましくは6~20である。なお、芳香族炭化水素基に置換基を有していてもよいが、芳香族炭化水素基の炭素数には置換基の炭素数は含まれない。芳香族炭化水素化合物、置換基については、前記式(1)における3価の芳香族炭化水素基について例示の化合物、基が例示される。

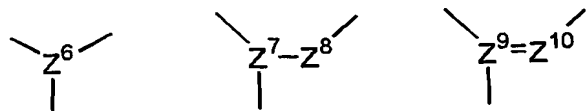
2価の複素環基とは、複素環化合物から2つの水素原子を除いた残りの原子団をいい、

通常炭素数 3～60、好ましくは 3～20 である。なお、複素環基上に置換基を有していてもよい。複素環化合物、該置換基としては、前記式 (1) における 3 価の複素環基について例示の化合物、基が例示される。

【0106】

式中、

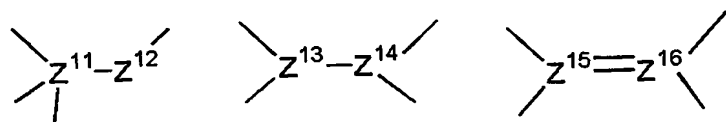
A^2 は、下記式のいずれかで表される。



式中、 Z^6 は B、P または P (=O) を表し、 Z^7 は C (R^9)、Si (R^{10})、N、B、P または P (=O) を表し、 Z^8 は O、S、C (=O)、S (=O)、SO₂、C (R^1) (R^2)、Si (R^3) (R^4)、N (R^5)、B (R^6)、P (R^7) または P (=O) (R^8) を表し、 Z^9 は C または Si を表し、 Z^{10} は N、B、P、C (R^9) または Si (R^{10}) を表す。(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 および R^{10} は前記と同じ意味を表す。)

【0107】

A^3 は、下記式のいずれかで表される。



式中、 Z^{11} は C または Si を表し、 Z^{12} は O、S、C (=O)、S (=O)、SO₂、C (R^1) (R^2)、Si (R^3) (R^4)、N (R^5)、B (R^6)、P (R^7) もしくは P (=O) (R^8) を表し、 Z^{13} および Z^{14} はそれぞれ独立に C (R^9)、Si (R^{10})、B、N、P または P (=O) を表す。 Z^{15} および Z^{16} はそれぞれ独立に C または Si を表す。(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 および R^{10} は前記と同じ意味を表す。)

【0108】

A^4 は、水素原子、アルキル基、アルキルオキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルキルオキシ基、アリールアルキルチオ基、置換アミノ基、置換シリル基、1 価の複素環基、ヘテロアリールオキシ基、ヘテロアリールチオ基、アリールアルケニル基またはアリールエチニル基を表す。ただし、式 (9) において Ar^5 と A^2 は Ar^4 環の互いに隣接する原子に結合し、 Ar^4 と A^2 は Ar^5 環の互いに隣接する原子に結合する。

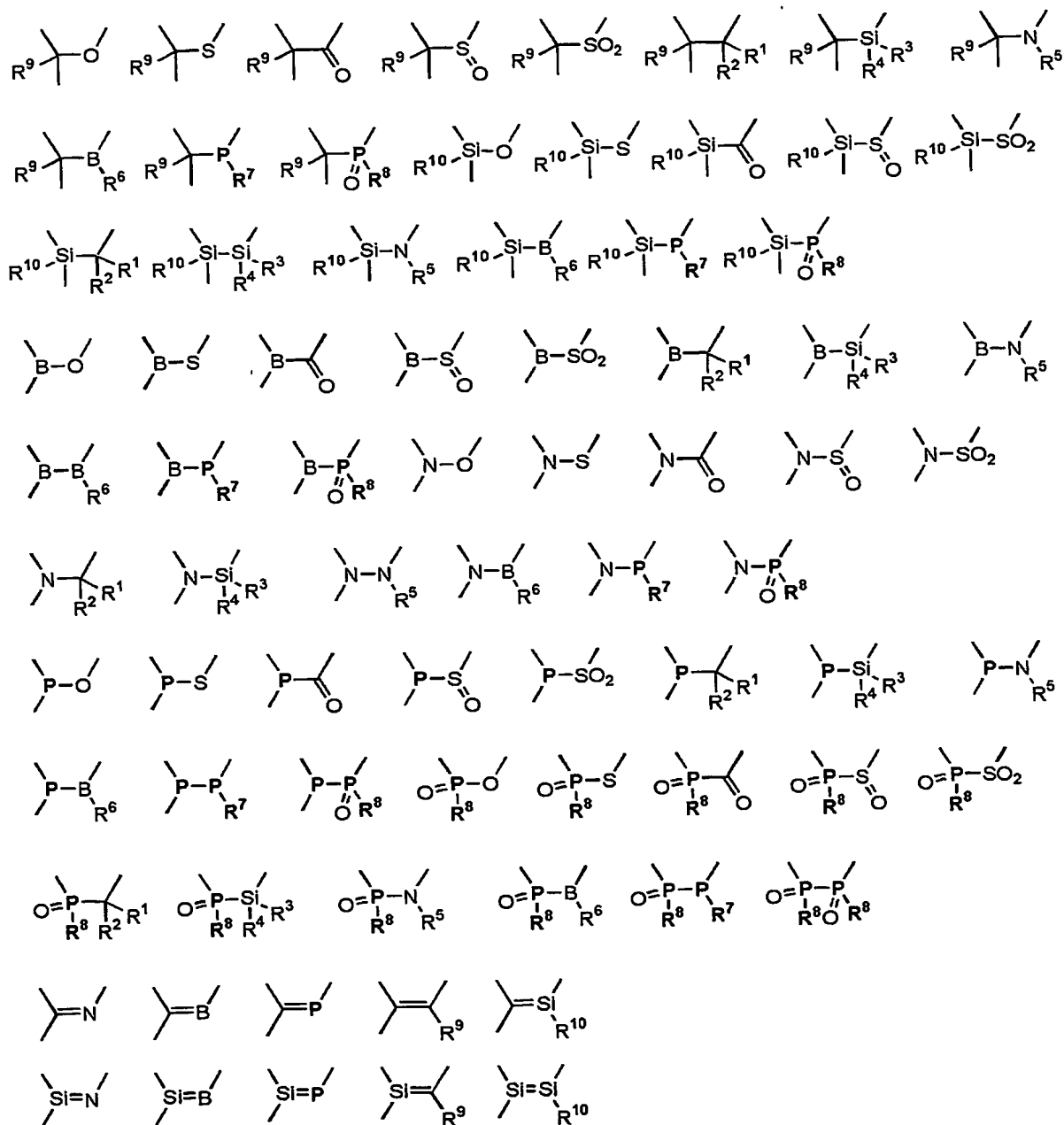
【0109】

式中、 X^{18} 、 X^{19} 、 X^{20} 、 X^{21} および X^{22} は、それぞれ独立にハロゲン原子、アルキルスルホネート基、アリールスルホネート基、アリールアルキルスルホネート基、ホウ酸エステル基、 $-B(OH)_2$ 、モノハロゲン化メチル基、スルホニウムメチル基、ホスホニウムメチル基、ホスホネートメチル基、シアノメチル基、ホルミル基、ビニル基、水酸基、アルキルオキシ基、アシルオキシ基、置換シリルオキシ基、アミノ基またはニトロ基を表し、式 (9) における X^{18} 、 X^{19} および X^{20} の少なくとも一つはハロゲン原子、アルキルスルホネート基、アリールスルホネート基、アリールアルキルスルホネート基、ホウ酸エステル基、 $-B(OH)_2$ 、モノハロゲン化メチル基、スルホニウムメチル基、ホスホニウムメチル基、ホスホネートメチル基、シアノメチル基、ホルミル基、ビニル基から選ばれ、式 (10) における X^{18} 、 X^{21} および X^{22} の少なくとも一つはハロゲン原子、アルキルスルホネート基、アリールスルホネート基、アリールアル

キルスルホネート基、ホウ酸エステル基、 $-B(OH)_2$ 、モノハロゲン化メチル基、スルホニウムメチル基、ホスホニウムメチル基、ホスホネートメチル基、シアノメチル基、ホルミル基、およびビニル基から選ばれ、式(11)における X^{18} 、 X^{19} 、 X^{21} および X^{22} の少なくとも一つは、ハロゲン原子、アルキルスルホネート基、アリールスルホネート基、アリールアルキルスルホネート基、ホウ酸エステル基、 $-B(OH)_2$ 、モノハロゲン化メチル基、スルホニウムメチル基、ホスホニウムメチル基、ホスホネートメチル基、シアノメチル基、ホルミル基、およびビニル基から選ばれる。

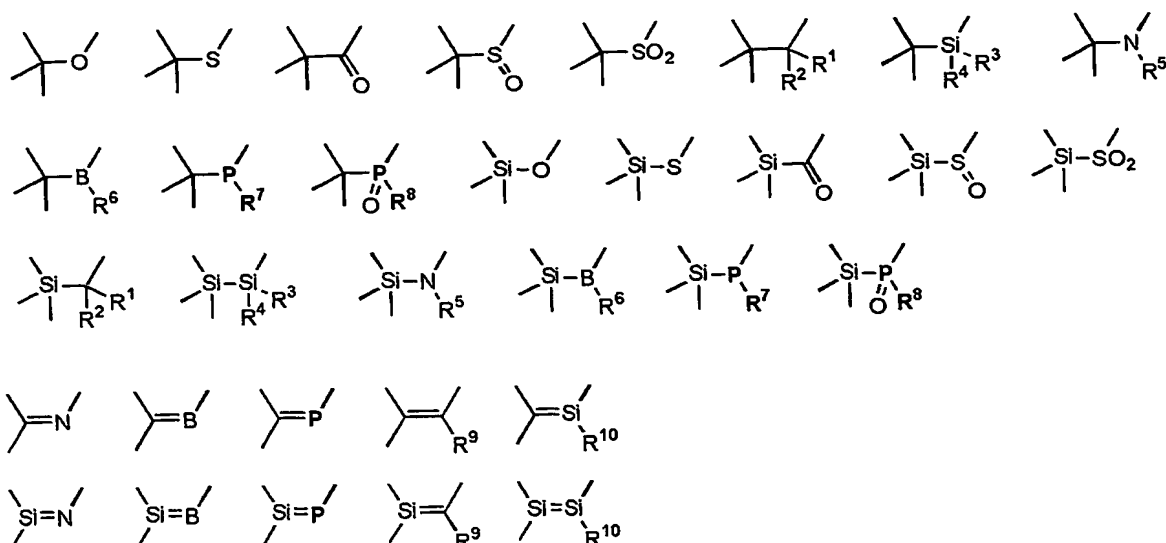
【0110】

A^2 で表される基としては、具体的には以下に例示の基が挙げられる。



【0111】

A^3 で表される基としては、具体的には以下に例示の基が挙げられる。



【0112】

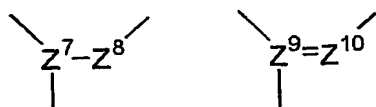
上記式(9)、(10)または(11)で示される化合物が、縮合反応性官能基と縮合反応性官能基前駆体とを有する場合、縮合反応をおこなった後に縮合反応性官能基前駆体を官能基変換し、更に縮合反応をおこなうことにより位置選択的な置換基導入や重合反応をおこなうことができる。

【0113】

上記式(9)、(10)または(11)で示される化合物が、縮合反応性官能基と縮合反応性官能基前駆体とを有する場合、ポリマーにした時の発光強度の観点から、A²がB、PまたはP(=O)である場合が好ましい。

【0114】

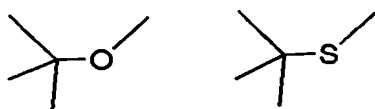
また、A²が下記式で表される場合も好ましい。



式中、Z⁷、Z⁸、Z⁹およびZ¹⁰は上記と同じ意味を表す。

【0115】

上記式(10)または(11)で示される化合物は、ポリマーにした時の発光強度の観点から、A³が下記に示す4個の基である場合が好ましい。



【0116】

また、式(9)におけるX¹⁸、X¹⁹およびX²⁰の全てがハロゲン原子、アルキルスルホネート基、アリールスルホネート基、アリールアルキルスルホネート基、ホウ酸エステル基、-B(OH)₂、モノハロゲン化メチル基、スルホニウムメチル基、ホスホニウムメチル基、ホスホネートメチル基、シアノメチル基、ホルミル基、ビニル基から選ばれる場合、式(10)におけるX¹⁸、X²¹およびX²²の全てがハロゲン原子、アルキルスルホネート基、アリールスルホネート基、アリールアルキルスルホネート基、ホウ酸エステル基、-B(OH)₂、モノハロゲン化メチル基、スルホニウムメチル基、ホスホ

ニウムメチル基、ホスホネートメチル基、シアノメチル基、ホルミル基、ビニル基から選ばれる場合、式(11)における X^{18} 、 X^{19} 、 X^{21} および X^{22} の全てが、ハロゲン原子、アルキルスルホネート基、アリアルスルホネート基、アリアルアルキルスルホネート基、ホウ酸エステル基、 $-B(OH)_2$ 、モノハロゲン化メチル基、スルホニウムメチル基、ホスホニウムメチル基、ホスホネートメチル基、シアノメチル基、ホルミル基、ビニル基から選ばれる場合、直接重合に供すると分岐ポリマーを与えることから好ましい。

【0117】

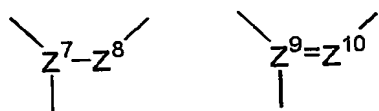
中でも、縮合反応の反応部位の制御が可能なことから、(9)式において X^{18} 、 X^{19} 、 X^{20} のうち少なくとも1つが他と異なる官能基である場合、(10)式において X^{18} 、 X^{21} 、 X^{22} のうち少なくとも1つが他と異なる官能基である場合および(11)式において X^{18} 、 X^{19} 、 X^{21} 、 X^{22} のうち少なくとも1つが他と異なる官能基である場合が好ましい。

【0118】

ポリマーにした時の発光強度の観点から、 A^2 がB、PまたはP(=O)である場合が好ましい。

【0119】

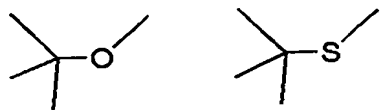
また、 A^2 が下記式で表される場合も好ましい。



式中、 Z^7 、 Z^8 、 Z^9 および Z^{10} は上記と同じ意味を表す。

【0120】

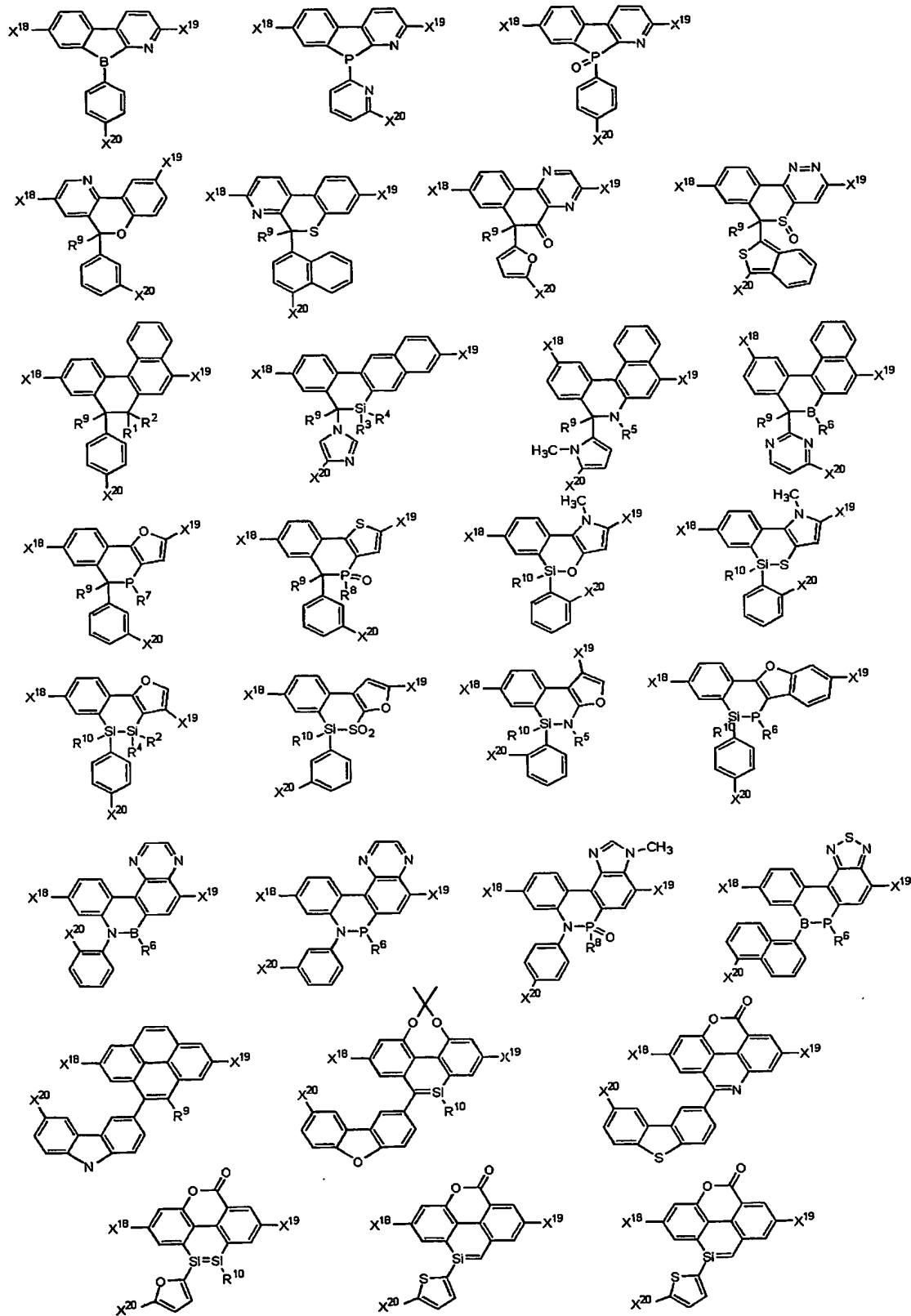
上記式(10)または(11)で示される化合物は、ポリマーにした時の発光強度の観点から、 A^3 が下記に示す4価の基である場合が好ましい。



【0121】

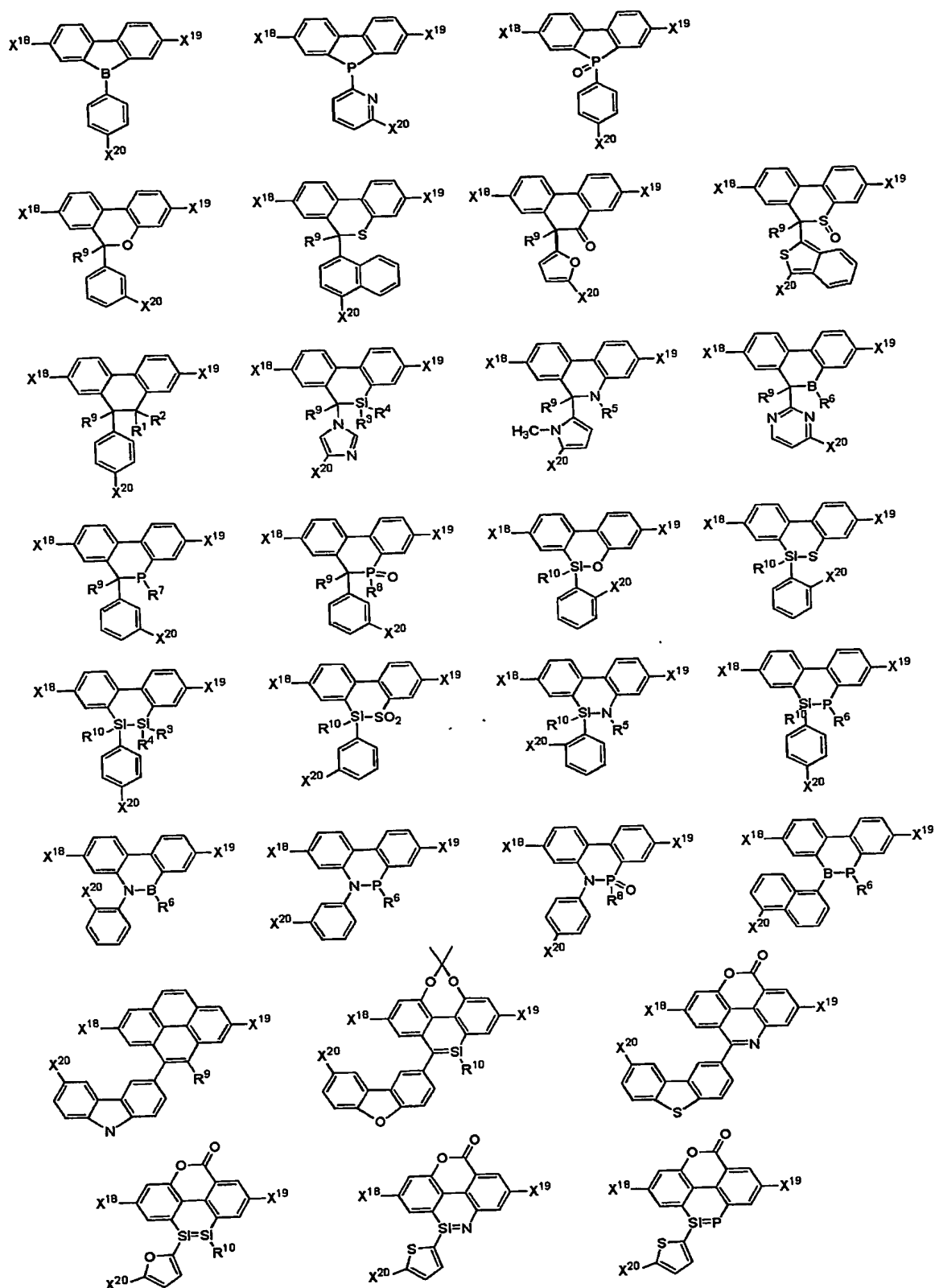
式(9)で示される化合物としては、下記(29)および(30)に例示の化合物が挙げられる。

【0122】

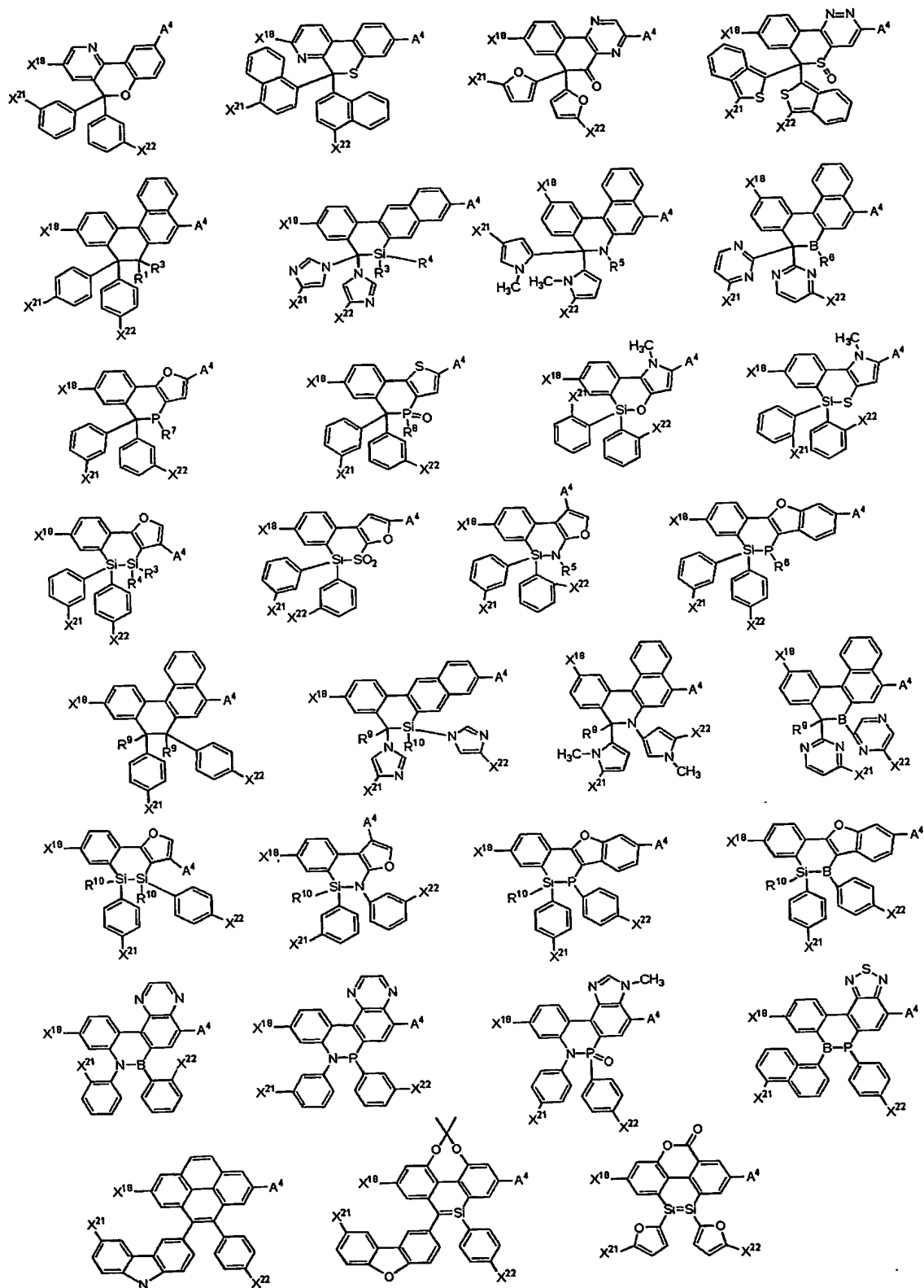


(29)

【0123】

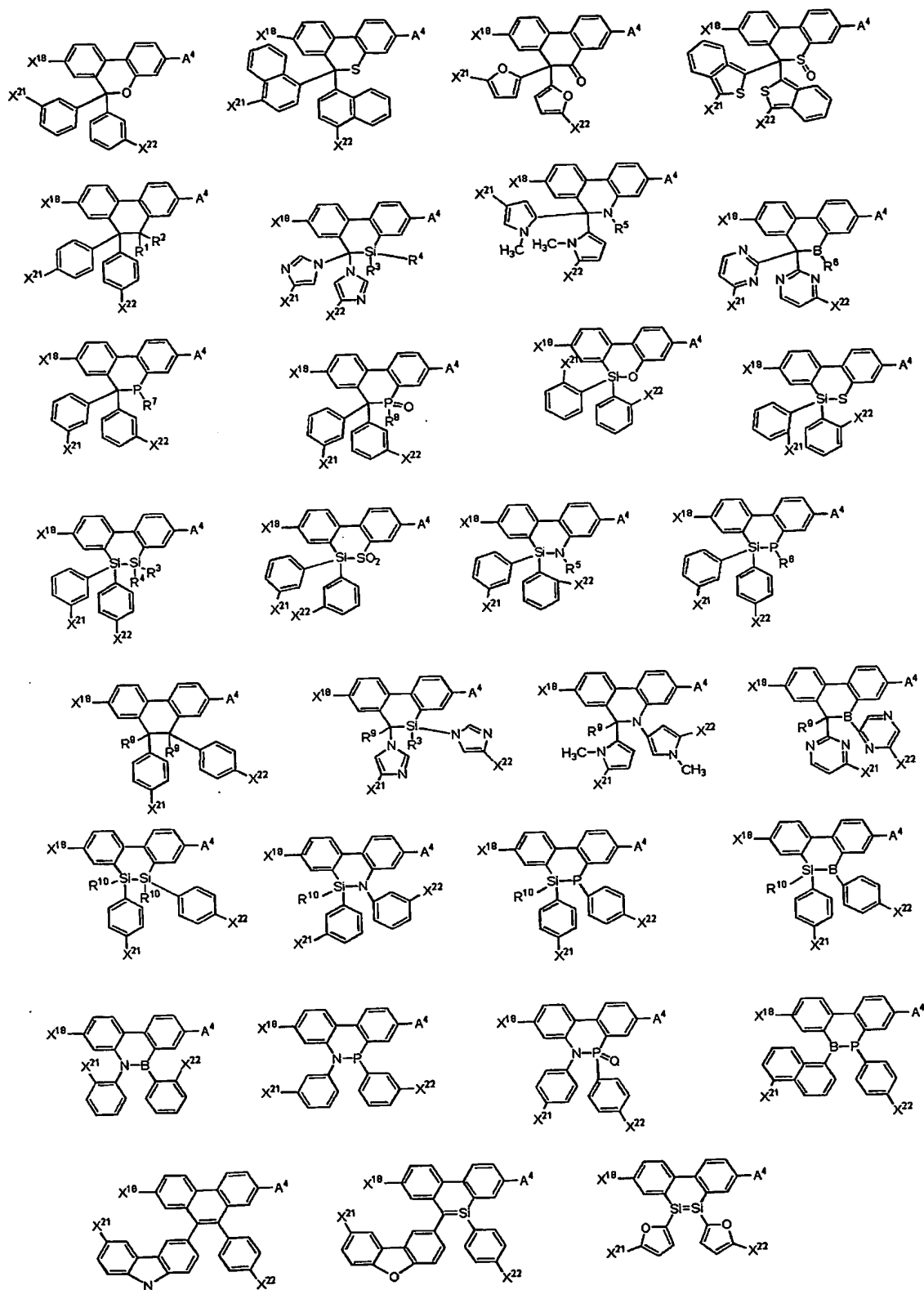


【0124】
式(10)で示される化合物としては、下記(31)および(32)に例示の化合物が挙げられる。
【0125】



(31)

【0126】

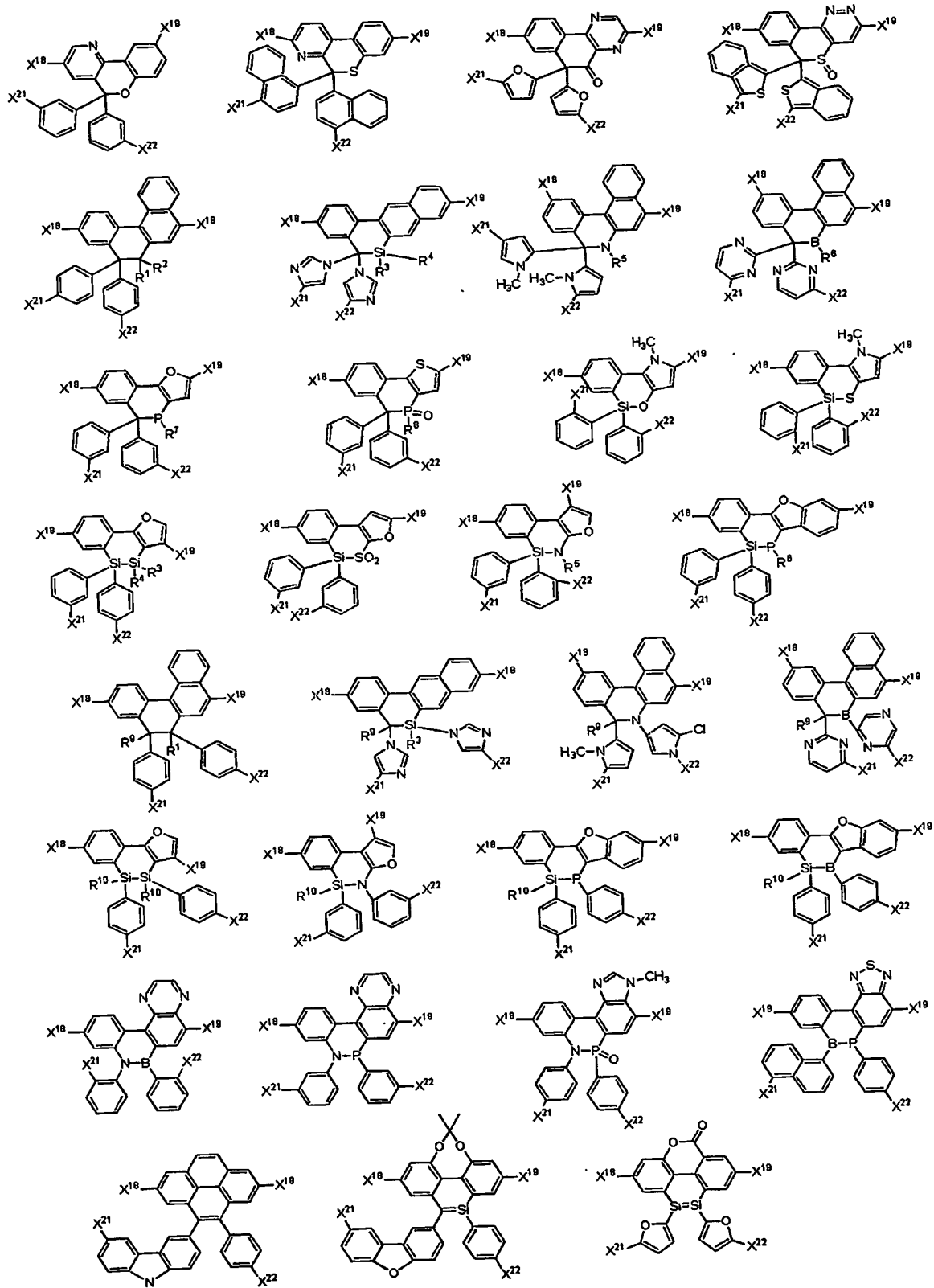


(32)

【0127】

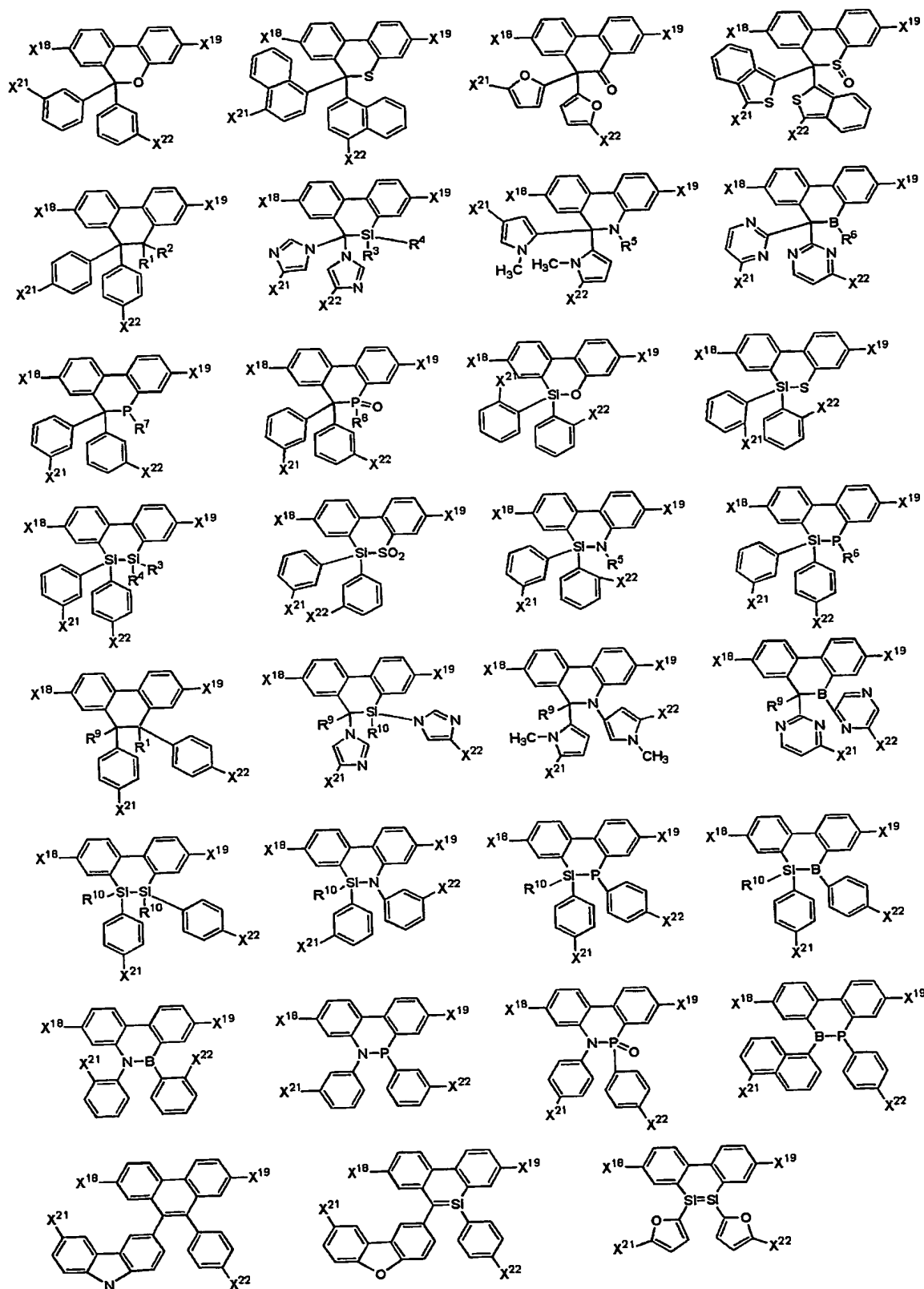
式(11)で示される化合物としては、下記(33)および(34)に例示の化合物が挙げられる。

【0128】



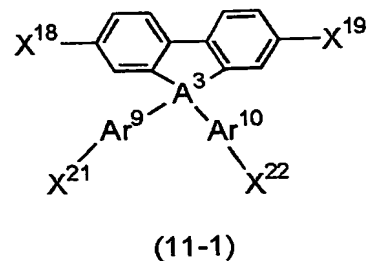
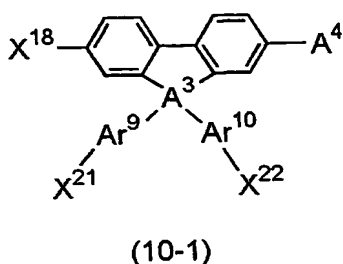
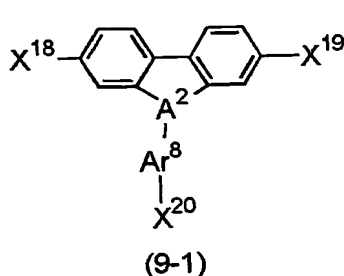
(33)

【0129】



(34)

【0130】
特に、下記式(9-1)、(10-1)または(11-1)で表される場合、化合物の安定性の観点から好ましい。
【0131】

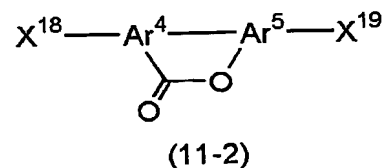
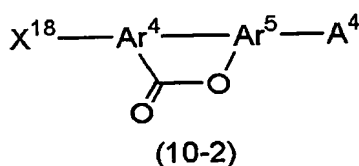
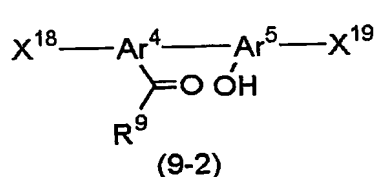


【 0 1 3 2 】

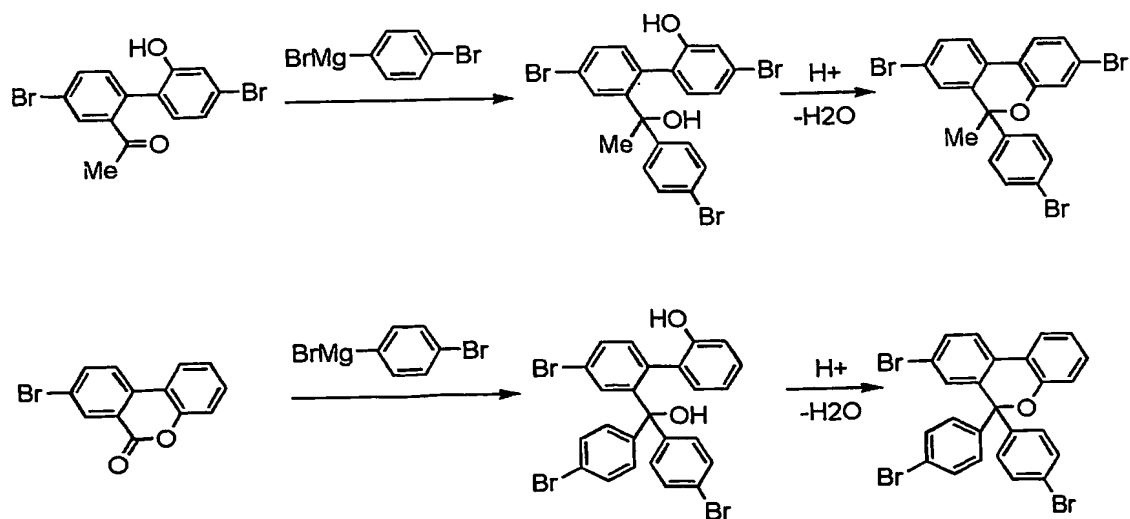
【0132】
 式中、 Ar^8 、 Ar^9 、 Ar^{10} 、 A^2 、 A^3 、 A^4 、 X^{18} 、 X^{19} 、 X^{20} 、 X^{21} および X^{22} は上記と同じ。ベンゼン環上に置換基を有していてもよく、置換基が互いに結合して環を形成していてもよい。置換基としては、アルキル基、アルキルオキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルキルオキシ基、アリールアルキルチオ基、アシル基、アシルオキシ基、アミド基、酸イミド基、イミン残基、アミノ基、置換アミノ基、置換シリル基、置換シリルオキシ基、置換シリルチオ基、置換シリルアミノ基、1価の複素環基、ヘテロアリールオキシ基、ヘテロアリールチオ基、アリールアルケニル基、アリールエチニル基、カルボキシ基、アルキルオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アリールアルキルオキシカルボニル基、ヘテロアリールオキシカルボニル基またはシアノ基が挙げられる。

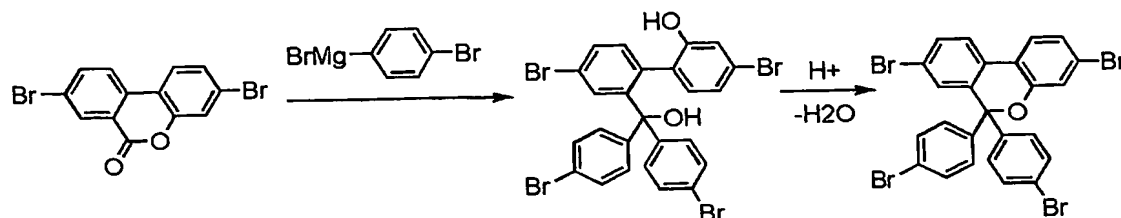
【0 1 3 3】

次に上記式(9)、(10)または(11)で表される化合物の製造方法について述べる。



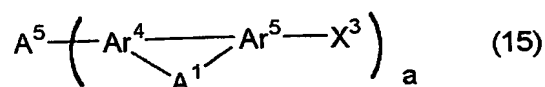
上記式(9)、(10)または(11)で示される化合物は、例えば対応する有機リチウム試薬またはGrignard試薬と上記式(9-2)、(10-2)または(11-2)とそれぞれ反応させた後、酸触媒存在下に反応させる方法などにより製造することができる。以下に製造方法を例示する。





【0134】

次に、式(15)で示される化合物について述べる。



【0135】

式中、 Ar^4 、 Ar^5 、 A^1 および X^3 は、前記と同じ意味を表す。 A^5 は、ホウ素原子、アルミニウム原子、ガリウム原子、ケイ素原子、ゲルマニウム原子、窒素原子、リン原子、砒素原子、 a 価の芳香族炭化水素基、 a 価の複素環基または金属錯体構造を有する a 価の基を表す。 a は 3 または 4 を表す。複数ある Ar^4 、 Ar^5 、 A^1 および X^3 は、互いに同一であっても異なってもよい。

【0136】

ここに、 a 価の芳香族炭化水素基、 a 価の複素環基の定義、具体例は、前記の 3 価の芳香族炭化水素基、4 価の芳香族炭化水素基、3 価の複素環基、4 価の複素環基の説明におけるそれらの定義、具体例と同様である。

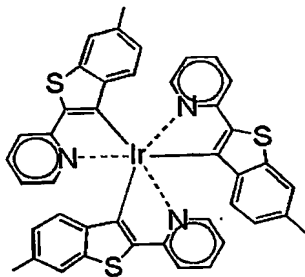
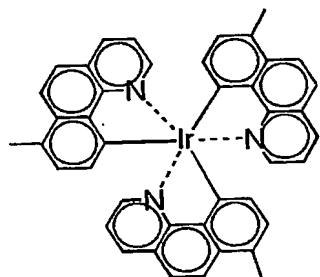
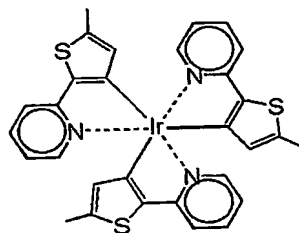
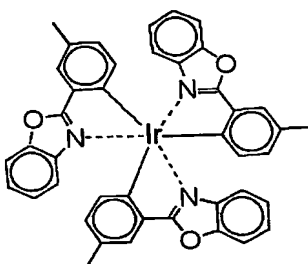
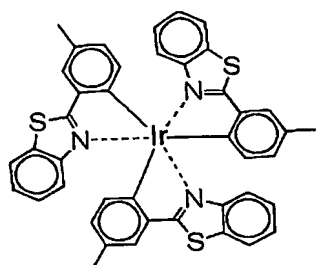
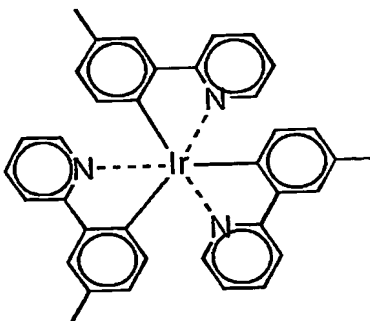
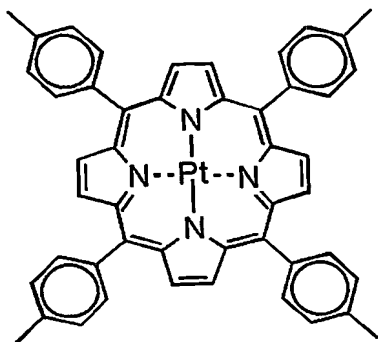
【0137】

また、金属錯体構造を有する a 価の基とは、有機配位子を有する金属錯体の有機配位子から水素原子を a 個除いた残りの a 価の基である。該有機配位子の炭素数は、通常 4 ~ 60 程度であり、例えば、8-キノリノールおよびその誘導体、ベンゾキノリノールおよびその誘導体、2-フェニルピリジンおよびその誘導体、2-フェニルベンゾチアゾールおよびその誘導体、2-フェニルベンゾキサゾールおよびその誘導体、ポルフィリンおよびその誘導体などが挙げられる。

また、該錯体の中心金属としては、例えば、アルミニウム、亜鉛、ベリリウム、イリジウム、白金、金、ユーロピウム、テルビウムなどが挙げられる。有機配位子を有する金属錯体としては、低分子の蛍光材料、燐光材料として公知の金属錯体、三重項発光錯体などが挙げられる。

【0138】

金属錯体構造を有する a 価の基としては、具体的には、下記に例示の基が挙げられる。なお、金属錯体構造を有する a 価の基上に置換基を有していてもよいが、複素環基の炭素数には置換基の炭素数は含まれない。置換基としては、アルキル基、アルキルオキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルキルオキシ基、アリールアルキルチオ基、アシル基、アシルオキシ基、アミド基、酸イミド基、イミン残基、アミノ基、置換アミノ基、置換シリル基、置換シリルオキシ基、置換シリルチオ基、置換シリルアミノ基、1 価の複素環基、ヘテロアリールオキシ基、ヘテロアリールチオ基、アリールアルケニル基、アリールエチニル基、カルボキシ基、アルキルオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アリールアルキルオキシカルボニル基、ヘテロアリールオキシカルボニル基またはシアノ基が挙げられる。これら置換基の定義、具体例は、前記と同様である。

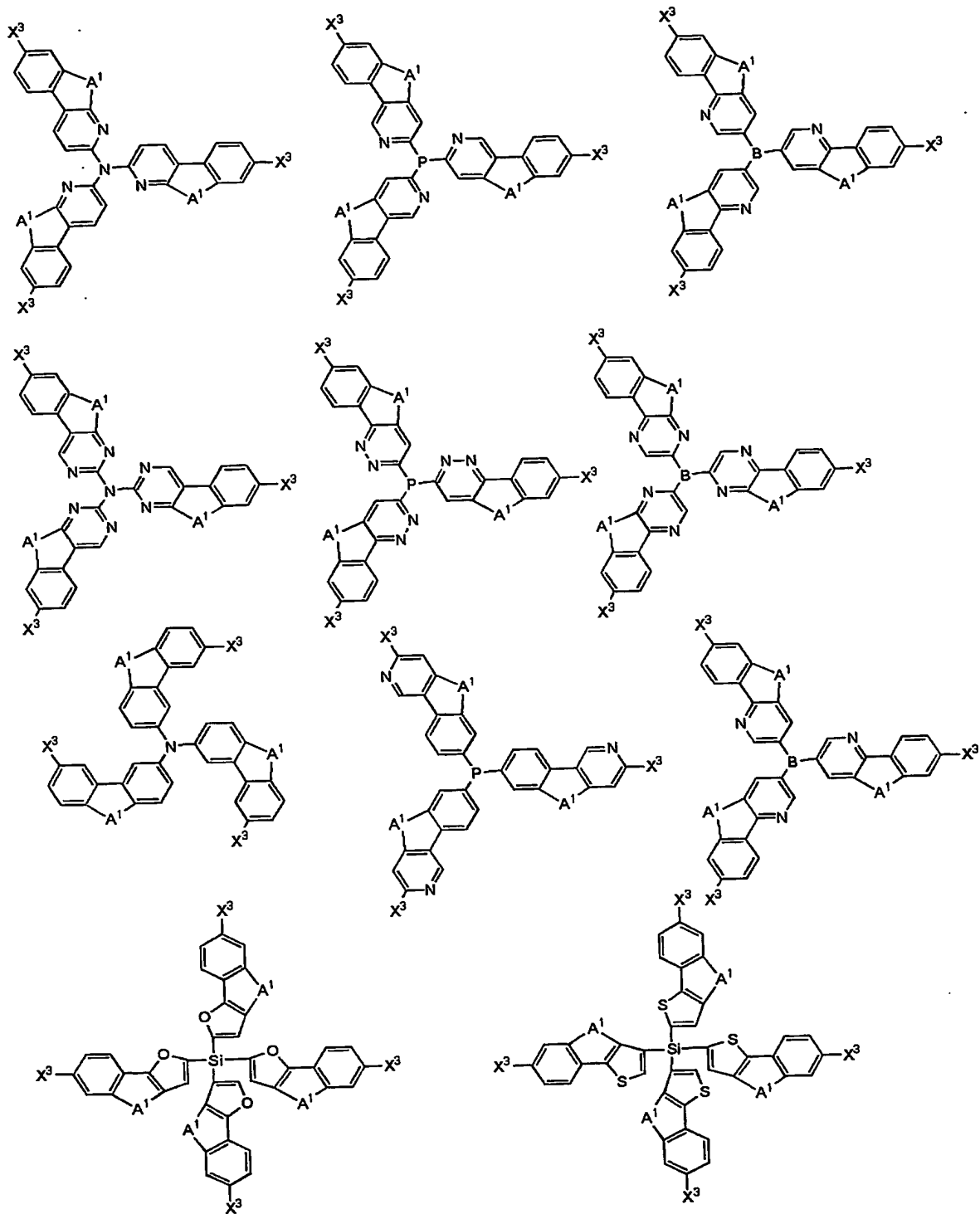


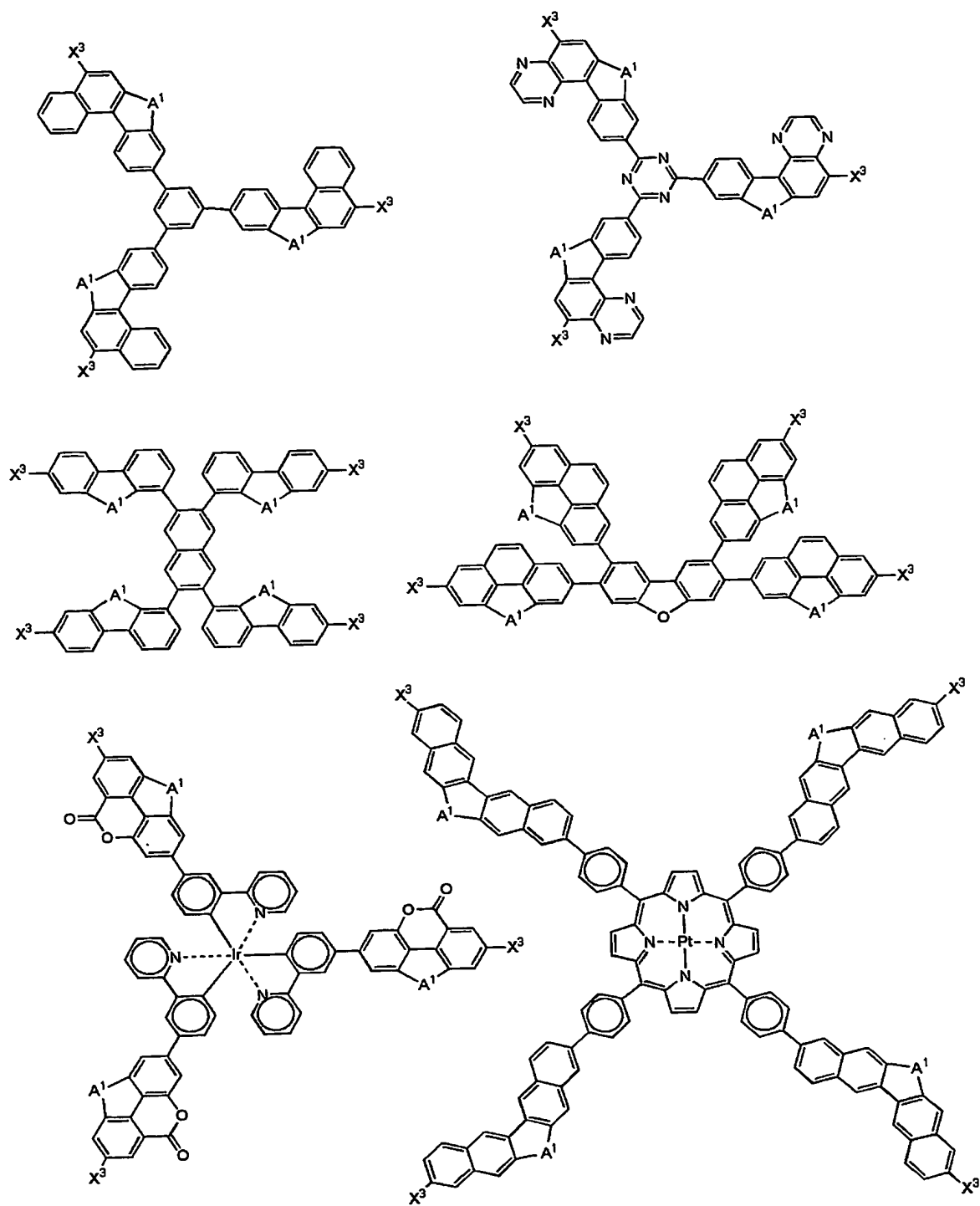
【0139】

ポリマーにした時の発光強度の観点から、 A^1 が O 、 S 、 $S(=O)$ 、 SO_2 、 $Si(R^3)$ (R^4)、 $N(R^5)$ 、 $B(R^6)$ 、 $P(R^7)$ 、 $P(=O)(R^8)$ 、 $-O-C(=O)-$ 、 $-O-C(R^1)(R^2)-$ 、 $-N(R^5)-C(=O)-$ または $-N=C(R^9)-$ である場合が好ましい。

【0140】

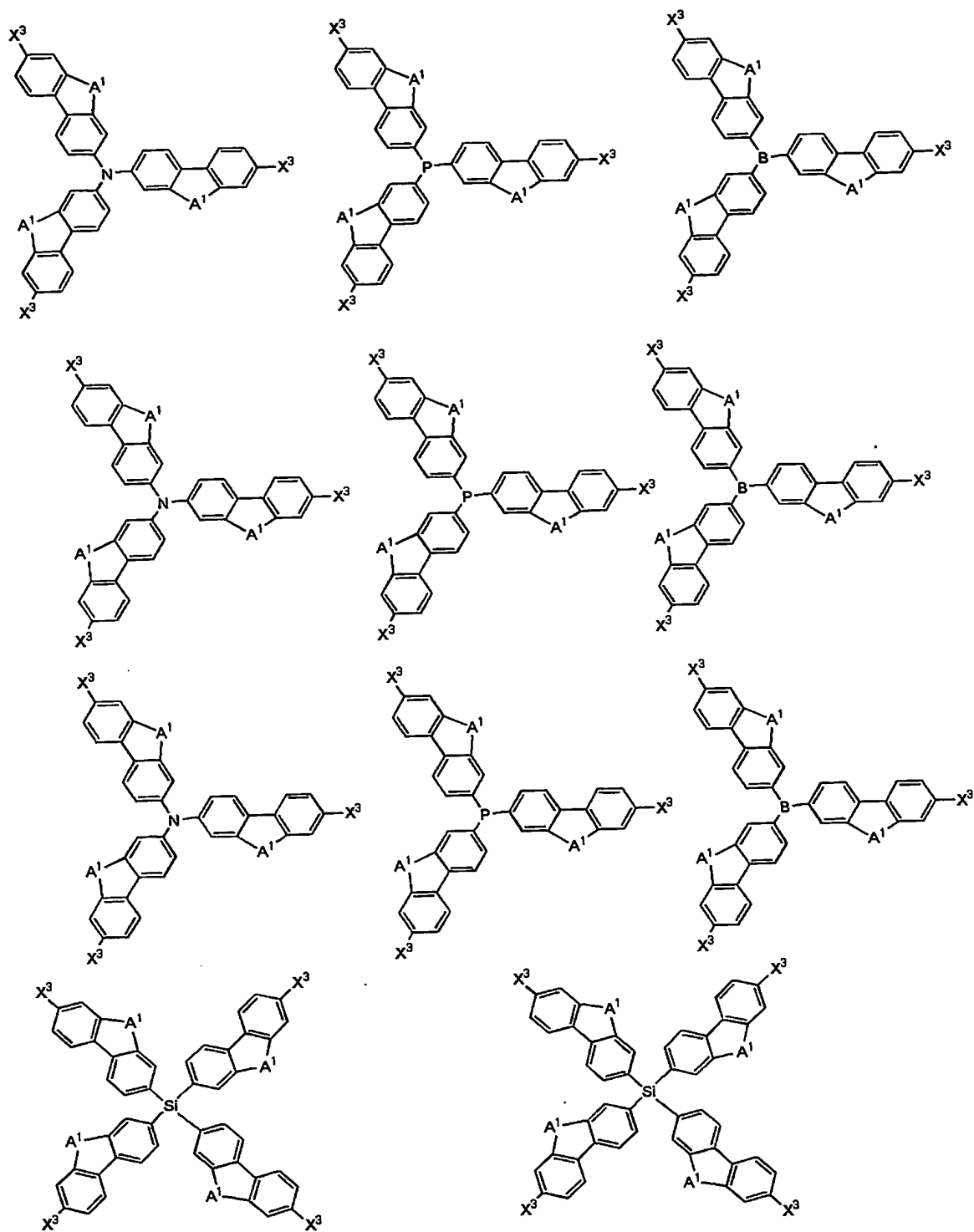
式(15)で示される化合物としては、下記(35)および(36)に例示の化合物が挙げられる。

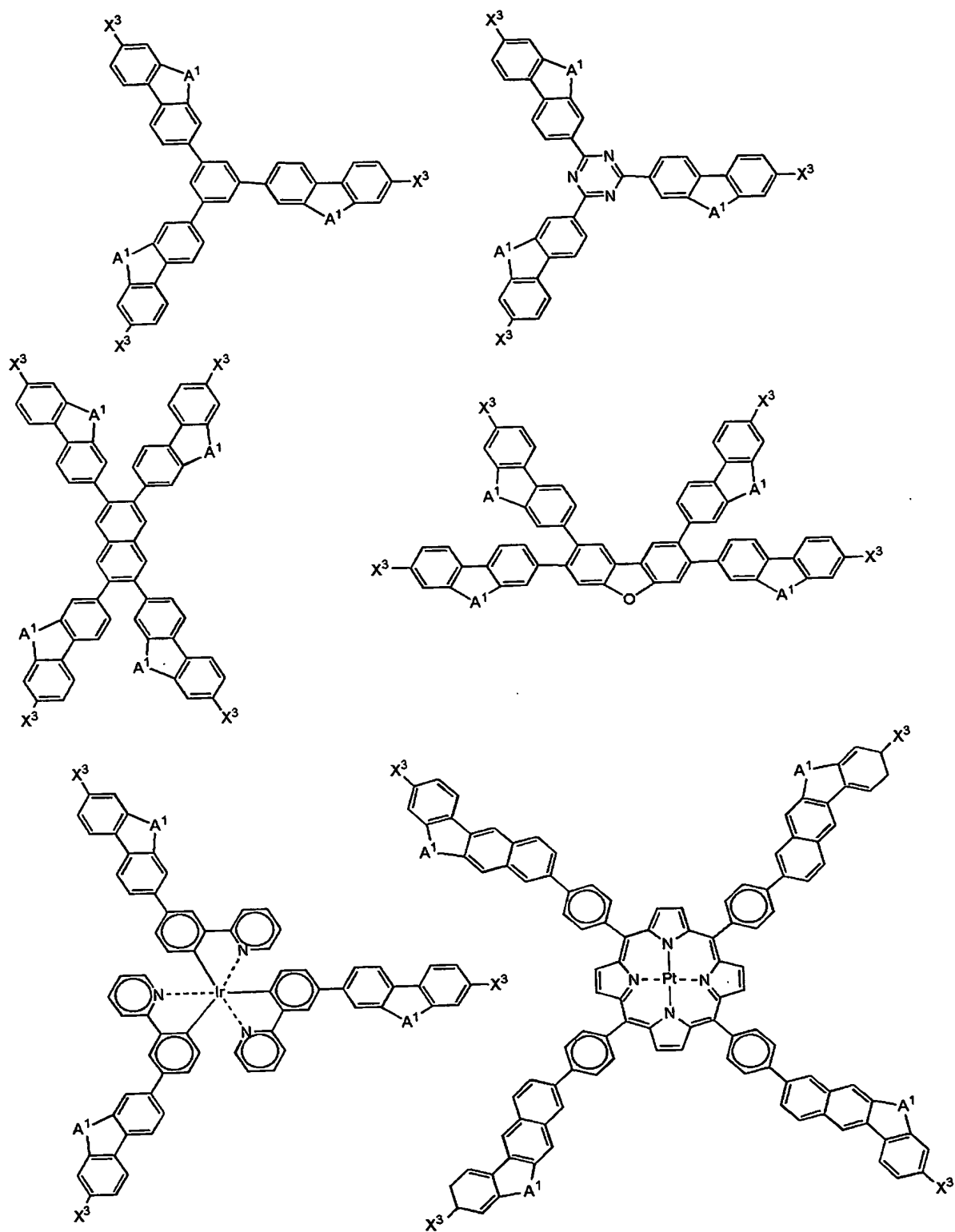




(35)

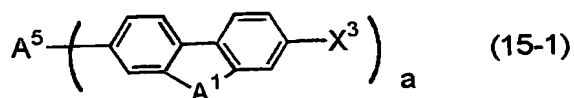
【0141】





(36)

【0142】
特に、下記式 (15-1) で表される場合、化合物の安定性の観点から好ましい。
【0143】

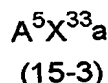
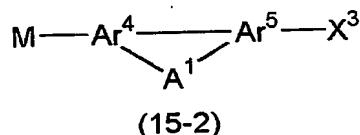


【0144】

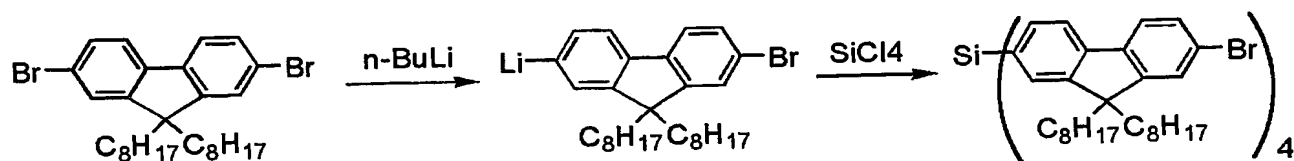
式中、 A^1 、 A^5 、 X^3 および a は上記と同じ。ベンゼン環上に置換基を有していてもよく、置換基が互いに結合して環を形成していてもよい。置換基としては、アルキル基、アルキルオキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルキルオキシ基、アリールアルキルチオ基、アシル基、アシルアルキル基、アミド基、酸イミド基、イミン残基、アミノ基、置換アミノ基、置換シリルオキシ基、置換シリルチオ基、置換シリルアミノ基、1価の複素環基、ヘテロアリールオキシ基、ヘテロアリールチオ基、アリールアルケニル基、アリールエチニル基、カルボキシ基またはシアノ基が挙げられる。

【0145】

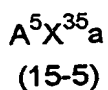
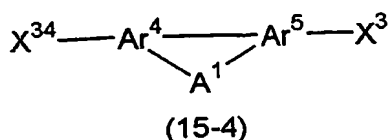
次に(15)式で表される化合物の製造方法について述べる。 A^5 がホウ素原子、アルミニウム原子、ガリウム原子、ケイ素原子、ゲルマニウム原子、リン原子または砒素原子である場合、下記式(15-2)と(15-3)とを反応させる方法などにより製造することができる。式中、 A^1 、 A^5 、 Ar^4 、 Ar^5 および X^3 は上記と同じ。 M はリチウム原子、ナトリウム原子、カリウム原子、マグネシウム塩を表す。 X^3 はハロゲン原子を表す。



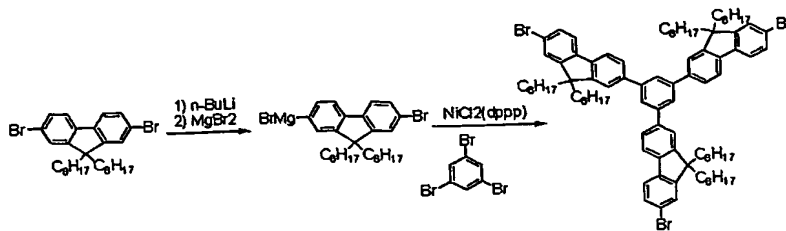
以下に製造方法を例示する。



A^5 が a 価の芳香族炭化水素基、 a 価の複素環基または金属錯体構造を有する a 価の基である場合、(15-4)で示される化合物と(15-5)で示される化合物とのクロスカップリングさせる方法などにより製造することができる。式中、 A^1 、 A^5 、 Ar^4 、 Ar^5 および X^3 は上記と同じ。 X^3 および X^4 はそれぞれ独立にハロゲン原子、アルキルスルホネート基、アリールスルホネート基、アリールアルキルスルホネート基、トリアルキルスズ基、ホウ酸エステル基または —B(OH)_2 を表す。クロスカップリングの方法としては、Suzukiカップリング、Grignardカップリング、Stilleカップリングなどが例示される。



以下に製造方法を例示する。



【0146】

本発明の化合物を縮合反応に供することにより、分岐状ポリマーを製造することができる。

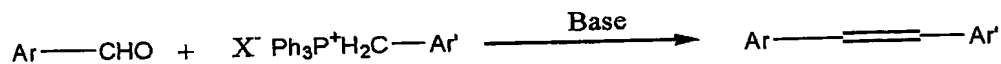
【0147】

縮合反応の方法としては、ビニレン基を介して結合する場合には、例えば特開平5-202355号公報に記載の方法により製造し得る。縮合反応性官能基を2つ以上有する場合、縮合重合反応としても用いることができる。

すなわち、〔1〕アルデヒド基を有する化合物とホスホニウム塩基を有する化合物とのWittig反応、〔2〕ビニル基を有する化合物とハロゲン原子を有する化合物とのHeck反応〔3〕アルデヒド基を有する化合物とアルキルホスホネート基を有する化合物とのHorner-Wadsworth-Emmons反応〔4〕ホルミル基を有する化合物とシアノ基を有する化合物とのKnoevenagel反応〔5〕ホルミル基を2つ以上有する化合物のMcMurry反応などの方法が例示される。
上記〔1〕～〔5〕の反応について以下に式で示す。

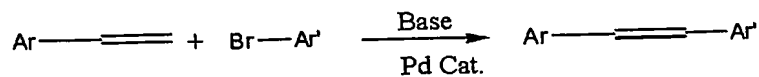
【0148】

〔1〕



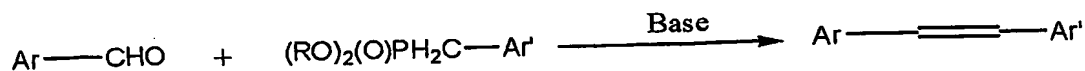
【0149】

〔2〕



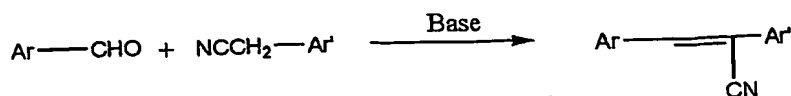
【0150】

〔3〕



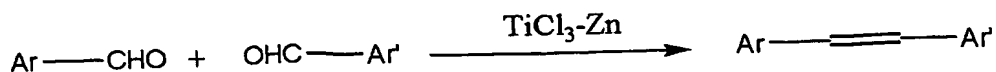
【0151】

〔4〕



【0152】

〔5〕



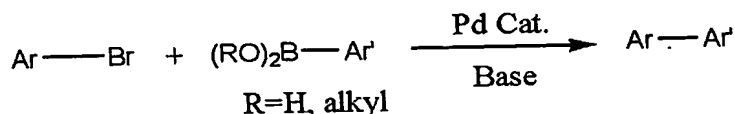
【0153】

また、直接結合を形成する縮合反応の方法としては、例えば〔6〕 Suzukiカップリング反応、〔7〕 Grignardカップリング反応、〔8〕 Ni(0)触媒による縮合反応などが例示される。

上記〔6〕～〔8〕までの重合法について、以下に式で示す。

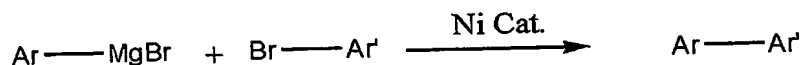
【0154】

〔6〕



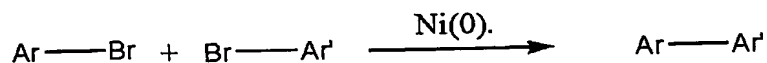
【0155】

〔7〕



【0156】

〔8〕



【0157】

反応の方法としては、本発明の化合物を、必要に応じ有機溶媒に溶解し、例えばアルカリや適当な触媒を用い、有機溶媒の融点以上沸点以下で、反応させることができる。例えば、“オルガニック リアクションズ (Organic Reactions)”, 第14巻, 270-490頁, ジョンワイリー アンド サンズ (John Wiley & Sons, Inc.), 1965年、“オルガニック リアクションズ (Organic Reactions)”, 第27巻, 345-390頁, ジョンワイリー アンド サンズ (John Wiley & Sons, Inc.), 1982年、“オルガニック シンセシス (Organic Syntheses)”, コレクティブ第6巻 (Collective Volume VI), 407-411頁, ジョンワイリー アンド サンズ (John Wiley & Sons, Inc.), 1988年、ケミカル レビュー (Chem. Rev.), 第95巻, 2457頁 (1995年)、ジャーナル オブ オルガノメタリック ケミストリー (J. Organomet. Chem.), 第576巻, 147頁 (1999年)、ジャーナル オブ プラクティカル ケミストリー (J. Prakt. Chem.), 第336巻, 247頁 (1994年)、マクロモレキュラー ケミストリー マクロモレキュラー シンポジウム (Makromol. Chem., Macromol. Symp.), 第12巻, 229頁 (1987年)などに記載の公知の方法を用いることができる。

【0158】

有機溶媒としては、用いる化合物や反応によっても異なるが、一般に副反応を抑制するために、用いる溶媒は十分に脱酸素処理を施し、不活性雰囲気化で反応を進行させることが好ましい。また、同様に脱水処理を行うことが好ましい。(但し、Suzukiカップリング反応のような水との2相系での反応の場合にはその限りではない。)

【0159】

反応させるために適宜アルカリや適当な触媒を添加する。これらは用いる反応に応じて

選択すればよい。該アルカリまたは触媒は、反応に用いる溶媒に十分に溶解するものが好ましい。アルカリまたは触媒を混合する方法としては、反応液をアルゴンや窒素などの不活性雰囲気下で攪拌しながらゆっくりとアルカリまたは触媒の溶液を添加するか、逆にアルカリまたは触媒の溶液に反応液をゆっくりと添加する方法が例示される。また合成後、再沈精製、クロマトグラフィーによる分別等の通常の方法により精製することができる。

【0160】

より具体的に、反応条件について述べると、Wittig 反応、Horner 反応、Knoevenagel 反応などの場合は、単量体の官能基に対して当量以上、好ましくは 1～3 当量のアルカリを用いて反応させる。アルカリとしては、特に限定されないが、例えば、カリウム-*t*-ブトキシド、ナトリウム-*t*-ブトキシド、ナトリウムエチラート、リチウムメチラートなどの金属アルコラートや、水素化ナトリウムなどのハイドライド試薬、ナトリウムアミド等のアミド類等を用いることができる。溶媒としては、N、N-ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、ジオキサン、トルエン等が用いられる。反応の温度は、通常は室温から 150℃程度で反応を進行させることができる。反応時間は、例えば、5 分間～40 時間であるが、十分に重合が進行する時間であればよく、また反応が終了した後に長時間放置する必要はないので、好ましくは 10 分間～24 時間である。反応の際の濃度は、希薄すぎると反応の効率が悪く、濃すぎると反応の制御が難しくなるので、約 0.01 wt%～溶解する最大濃度の範囲で適宜選択すればよく、通常は、0.1 wt%～20 wt%の範囲である。Heck 反応の場合は、パラジウム触媒を用い、トリエチルアミンなどの塩基の存在下で、単量体を反応させる。N、N-ジメチルホルムアミドやN-メチルピロリドンなどの比較的沸点の高い溶媒を用い、反応温度は、80～160℃程度、反応時間は、1 時間から 100 時間程度である。

【0161】

Suzuki カップリング反応の場合は、触媒として、例えばパラジウム [テトラキス(トリフェニルホスフィン)]、パラジウムアセテート類などを用い、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、水酸化バリウム等の無機塩基、トリエチルアミン等の有機塩基、フッ化セシウムなどの無機塩を単量体に対して当量以上、好ましくは 1～10 当量加えて反応させる。無機塩を水溶液として、2 相系で反応させてもよい。溶媒としては、N、N-ジメチルホルムアミド、トルエン、ジメトキシエタン、テトラヒドロフランなどが例示される。溶媒にもよるが 50～160℃程度の温度が好適に用いられる。溶媒の沸点近くまで昇温し、環流させてもよい。反応時間は 1 時間から 200 時間程度である。

【0162】

Grignard 反応の場合は、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジメトキシエタンなどのエーテル系溶媒中でハロゲン化物と金属 Mg とを反応させて Grignard 試薬溶液とし、これと別に用意した単量体溶液とを混合し、ニッケルまたはパラジウム触媒を過剰反応に注意しながら添加した後に昇温して環流させながら反応させる方法が例示される。Grignard 試薬は単量体に対して当量以上、好ましくは 1～1.5 当量、より好ましくは 1～1.2 当量用いる。これら以外の方法で重合する場合も、公知の方法に従って反応させることができる。

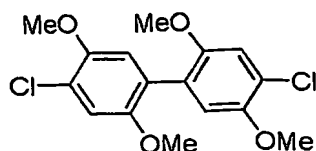
【実施例】

【0163】

以下、本発明をさらに詳細に説明するために実施例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0164】

合成例 1 (化合物 A の合成)



化合物 A

原料である 2, 2', 5, 5'-テトラメトキシ-1, 1'-ビフェニルは、1-ブromo-2, 5-ジメトキシベンゼンからゼロ価ニッケルを用いたカップリング反応にて合成した。

不活性雰囲気下の三つ口フラスコに 2, 2', 5, 5'-テトラメトキシ-1, 1'-ビフェニル (7.0g、26mmol) を入れ、脱水 N, N-ジメチルホルムアミド (100ml) に溶解した。フラスコを氷浴で冷却しながら、滴下ロートから N-クロロスクシンイミド (6.8g、52mmol) の脱水 N, N-ジメチルホルムアミド (70ml) を 15 分かけて滴下した。滴下終了後ゆっくりと攪拌しながらゆっくりと室温へ戻し、1 日攪拌した。

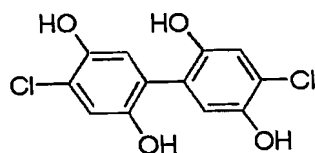
反応液に水 (300ml) を加えて、析出した沈殿をろ別回収した。得られた沈殿をトルエン/ヘキサンで再結晶し目的物を得た (収量 5.8g)。

$^1\text{H-NMR}$ (300MHz / CDCl_3):

δ 3.74 (s, 6H)、3.87 (s, 6H)、6.85 (s, 2H)、7.02 (s, 2H)

【0165】

合成例 2 (化合物 B の合成)



化合物 B

不活性雰囲気下の三つ口フラスコに化合物 A (5.8g、17mmol) を入れ、脱水塩化メチレン (100ml) に溶解した。フラスコを氷浴で冷却しながら、滴下ロートから三臭化ホウ素の塩化メチレン溶液 (1mol/L、50ml) をの 30 分かけて滴下した。滴下終了後ゆっくりと攪拌しながらゆっくりと室温へ戻し、一夜攪拌した。

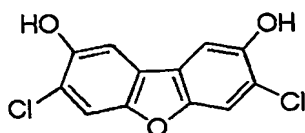
反応液から酢酸エチルで抽出し、有機層を水洗いした後、溶媒を留去して目的物を得た (収量 4.9g)。

$^1\text{H-NMR}$ (300MHz / CDCl_3):

δ 6.64 (s, 2H)、6.82 (s, 2H)、8.9~9.1 (br, 2H)、9.37 (s, 2H)。

【0166】

実施例 1 (化合物 C の合成)



化合物 C

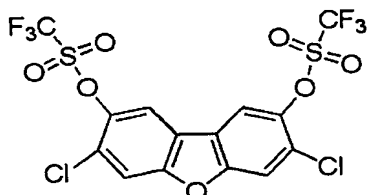
不活性雰囲気下の三つ口フラスコに化合物 B (4.8g、17mmol)、ゼオライト (6.7g; Zeolite HSZ 360HUA (Tosoh)) およびモレキュラーシーブスで乾燥した o-ジクロロベン

ンゼン (170ml) を加えた。オイルバスで加熱 (バス温180℃) しながら13時間攪拌した。反応液を室温付近まで冷却し、ヘキサン (200ml) を加えた。析出したものを別し、ヘキサンで洗浄・乾燥した。沈殿から酢酸エチルで抽出し、その溶液をシリカゲルのショートカラムでボトムカットした後、溶媒を留去して、目的物を得た (収量3.5g)。

MSスペクトル: $[M-H]^-$ 267.0

【0167】

実施例2 (化合物Dの合成)



化合物D

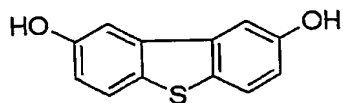
不活性雰囲気下の三つ口フラスコに化合物C (4.2g)、4-N, N-ジメチルアミノピリジン (5.7g) 入れ、脱水塩化メチレン (40ml) に溶解した。フラスコを氷浴で冷やしながらトリフルオロメタンスルホン酸無水物 (11g) を30分かけて滴下した。そのままゆっくりと室温まで昇温し5時間攪拌した。トルエンを加えてろ過し、ろ液をシリカゲルのショートカラムでボトムカットした後、溶媒を留去した。得られた固体をトルエン/ヘキサン系で再結晶し目的物を得た (7.6g)。

$^1\text{H-NMR}$ (300MHz / CDCl_3):

δ 7.80 (s, 2H)、7.93 (s, 2H)。

【0168】

合成例3 (化合物Eの合成)



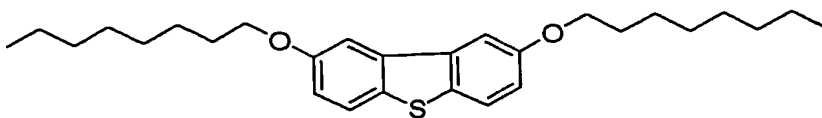
化合物E

不活性雰囲気下1lの四つ口フラスコに2, 8-ジブロモジベンゾチオフェン 7gとTHF 280mlを入れ、室温で攪拌、溶かした後、-78℃まで冷却した。n-ブチルリチウム 29ml (1.6モルヘキサン溶液) を滴下した。滴下終了後、温度を保持したまま2時間攪拌し、トリメトキシボロン酸 13gを滴下した。滴下終了後、ゆっくり室温まで戻した。3時間室温で攪拌後、TLCで原料の消失を確認した。5%硫酸 100mlを加えて反応を終了させ、室温で12時間攪拌した。水を加えて洗浄し、有機層を抽出した。溶媒を酢酸エチルに置換した後、30%過酸化水素水 5mlを加え、40℃で5時間攪拌した。その後有機層を抽出し、10%硫酸アンモニウム鉄(II)水溶液で洗浄後乾燥、溶媒を除去することにより、茶色の固体 4.43gを得た。

MS (APCI (-)): $(M-H)^-$ 215

【0169】

合成例4 (化合物Fの合成)



化合物 F

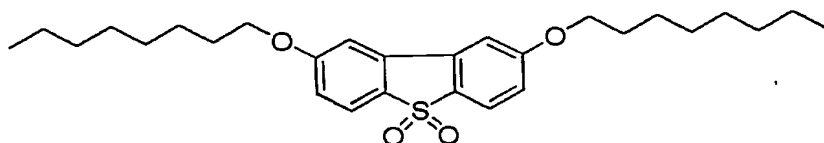
不活性雰囲気下で 200 ml の三つ口フラスコに化合物 E 4.43 g と臭化 n-オクチル 25.1 g、および炭酸カリウム 12.5 g (23.5 mmol) を入れ、溶媒としてメチルイソブチルケトン 50 ml を加えて 125℃ で 6 時間加熱還流した。反応終了後、溶媒を除き、クロロホルムと水で分離、有機層を抽出し、さらに水で 2 回洗浄した。無水硫酸ナトリウムで乾燥後、シリカゲルカラム (展開溶媒: トルエン/シクロヘキサン = 1/10) で精製することにより、8.49 g の化合物 F を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz / CDCl_3):

δ 0.91 (t, 6H)、1.31~1.90 (m, 24H)、4.08 (t, 4H)、7.07 (dd, 2H)、7.55 (d, 2H)、7.68 (d, 2H)

【0170】

合成例 5 (化合物 G の合成)



化合物 G

100 ml 三つ口フラスコに化合物 F 6.67 g と酢酸 40 ml を入れ、オイルバスでバス温度 140℃ まで昇温した。続いて、30% 過酸化水素水 13 ml を冷却管から加え、1 時間強く攪拌した後、冷水 180 ml に注いで反応を終了させた。クロロホルムで抽出、乾燥後溶媒を除去することによって、6.96 g の化合物 G を得た。

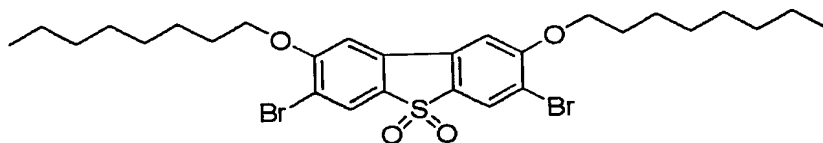
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz / CDCl_3):

δ 0.90 (t, 6H)、1.26~1.87 (m, 24H)、4.06 (t, 4H)、7.19 (dd, 2H)、7.69 (d, 2H)、7.84 (d, 2H)

MS (APCI (+)): (M+H)⁺ 473

【0171】

実施例 3 (化合物 H の合成)



化合物 H

不活性雰囲気下 200 ml 四つ口フラスコに化合物 G 3.96 g と酢酸/クロロホルム = 1:1 混合液 15 ml を加え、70℃ で攪拌し、溶解させた。続いて、臭素 6.02 g を上記の溶媒 3 ml に溶かして加え、3 時間攪拌した。チオ硫酸ナトリウム水溶液を加えて未反応の臭素を除き、クロロホルムと水で分離、有機層を抽出、乾燥した。溶媒を除去し、シリカゲルカラム (展開溶媒: クロロホルム/ヘキサン = 1/4) で精製することにより、4.46 g の化合物 H を得た。

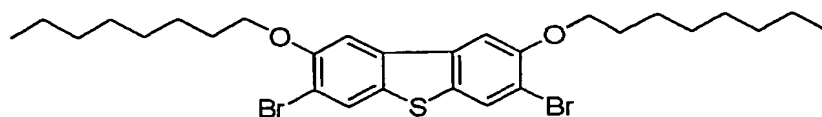
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz / CDCl_3):

δ 0.95 (t, 6H)、1.30~1.99 (m, 24H)、4.19 (t, 4H)、7.04 (s, 2H)、7.89 (s, 2H)

MS (FD⁺) M⁺ 630

【0172】

実施例 4 (化合物 I の合成)



化合物 I

不活性雰囲気下 200 ml 三口フラスコに化合物 H 3.9 g とジエチルエーテル 50 ml を入れ、40℃まで昇温、撹拌した。水素化アルミニウムリチウム 1.17 g を少量ずつ加え、5時間反応させた。水を少量ずつ加えることによって過剰な水素化アルミニウムリチウムを分解し、36%塩酸 5.7 ml で洗浄した。クロロホルム、水で分離、有機層を抽出後乾燥した。シリカゲルカラム（展開溶媒：クロロホルム／ヘキサン＝1／5）で精製することにより、1.8 g の化合物 I を得た。

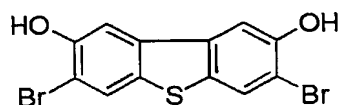
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz / CDCl_3) :

δ 0.90 (t, 6H)、1.26~1.97 (m, 24H)、4.15 (t, 4H)、7.45 (s, 2H)、7.94 (s, 2H)

MS (FD^+) M^+ 598

【0173】

実施例 5 （化合物 J の合成）

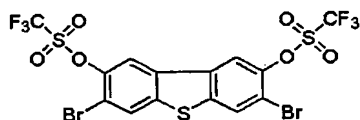


化合物 J

化合物 I をジクロロメタンに溶解し、三臭化ホウ素を加え撹拌した。反応終了後、水を加え、水相を酢酸エチルで抽出し、溶媒を留去すると化合物 J が得られる。

【0174】

実施例 6 （化合物 K の合成）

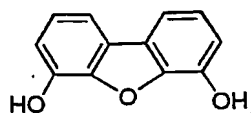


化合物 J

化合物 I をジクロロメタンに溶解し、三臭化ホウ素を加え撹拌した。反応終了後、水を加え、水相を酢酸エチルで抽出し、溶媒を留去すると化合物 J が得られる。

【0175】

合成例 6 （化合物 K の合成）



化合物 K

500 ml-3口フラスコをアルゴン置換した後、ジベンゾフラン 3.00 g をとり、60 ml の脱水

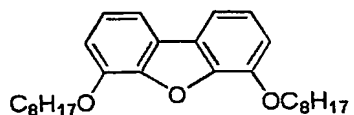
ジエチルエーテルに溶解させ、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン8.2 mlを加えた。 -78°C に冷却した後、s-ブチルリチウム54 ml (0.99 Mシクロヘキサン・ヘキサン溶液)を10分で滴下した。室温まで昇温し、4時間攪拌した後、 -78°C に冷却し、トリメトキシボラン7.1 mlを一度に加えた。室温まで昇温し、4時間攪拌した。 0°C まで冷却し、30%過酸化水素水20 mlを30分で滴下した。滴下後、1時間攪拌し、飽和亜硫酸水素ナトリウム水溶液20 mlを20分で滴下した。室温で3時間攪拌した後、1 N塩酸を加え酸性にし、100 mlのジエチルエーテルで3回抽出した。硫酸ナトリウムで乾燥した後、3.76 gの化合物Kを得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CD₃OD, 300MHz) : d 7.46 (2H, d), 7.18 (2H, t), 6.97 (2H, d)

MS (ESI-negative, KCl添加) m/z: 199.1 ([M-H]⁻)

【0176】

合成例7 (化合物Lの合成)



化合物L

100 ml-3口フラスコを窒素置換した後、化合物K 0.50 gをとり、18 mlの脱水DMFに溶解させ、炭酸カリウム0.80 g、1-プロモオクタン0.9 mlを加えた。バス温 120°C で2時間攪拌した後放冷し、水50 ml加えて50 mlのトルエンで3回抽出した。有機相を合わせ、シリカゲルでろ過した後溶媒を留去することにより化合物L 0.90gを得た。

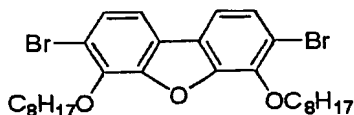
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃, 300MHz) d 7.50 (2H, d), 7.22 (2H, t), 6.97 (2H, d), 4.24 (4H, t), 1.96~1.87 (4H, m), 1.58~1.48 (4H, m), 1.43~1.30 (16H, m), 0.89 (6H, t).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl₃, 300MHz) d 146.0, 145.6, 126.4, 123.6, 113.0, 111.3, 69.7, 32.1, 29.7, 29.6, 29.5, 26.3, 23.0, 14.4.

MS (APCI-positive) m/z: 425.3 ([M+H]⁺).

【0177】

実施例7 (化合物Mの合成)



化合物M

100 ml-3口フラスコをアルゴン置換した後、化合物L 0.83 gをとり、17 mlの脱水ジエチルエーテルに溶解させ、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン0.8 mlを加え、 -78°C に冷却した。s-ブチルリチウム5.1 ml (0.99 Mシクロヘキサン・ヘキサン溶液)を5分間で滴下し、滴下後10分攪拌した後、冷浴をはずし、室温にて4時間攪拌した後、 -78°C に冷却した。この溶液に1,2-ジプロモ-1,1,2,2-テトラフルオロエタン0.7 mlを5 mlのジエチルエーテルに溶解した溶液を5分で滴下した。5分攪拌後、冷浴をはずし、室温にて3時間攪拌した。飽和炭酸水素ナトリウム水溶液10 ml加えて水相を10 mlのトルエンで2回抽出した。有機相を合わせ、シリカゲルでろ過した後溶媒を留去することにより化合物M 1.10 gを得た。

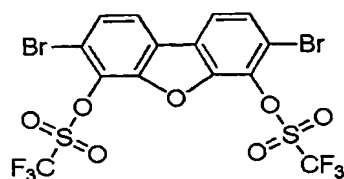
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃, 300MHz) : d 7.47 (2H, d), 7.39 (2H, d), 4.47 (4H, t), 1.92~1.83 (4H, m), 1.61~1.51 (4H, m), 1.40~1.25 (16H, m), 0.89 (6H, t).

^{13}C -NMR (CDCl₃, 300MHz) : d 147.7, 142.3, 128.3, 125.9, 115.3, 114.1, 74.1, 32.1, 30.5, 29.7, 29.6, 26.3, 23.0, 14.4.

MS (ESI-positive) : m/z : 619.0, 621.0, 622.5 ([M+H]⁺).

【0178】

実施例 8 (化合物 N の合成)

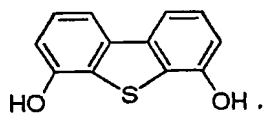


化合物 N

実施例 5、6 と同様の処理をおこなうことにより化合物 N を合成することができる。

【0179】

合成例 8 (化合物 O の合成)



化合物 O

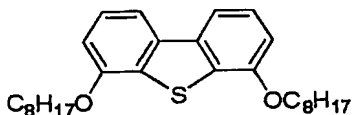
500 ml-3口フラスコをアルゴン置換した後、ジベンゾチオフェン 5.00 g をとり、100 ml の脱水ジエチルエーテルに溶解させ、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン 12.5 ml を加えた。-78 °C に冷却した後、s-ブチルリチウム 82 ml を 10 分で滴下した。室温まで昇温し、3 時間攪拌した後、-78 °C に冷却し、トリメトキシボラン 11 ml を一度に加えた。室温まで昇温し、1.5 時間攪拌した。0 °C まで冷却し、30% 過酸化水素水 30 ml を 20 分で滴下した。滴下後、1 時間攪拌し、飽和亜硫酸水素ナトリウム水溶液 30 ml を 10 分で滴下した。室温で 3 時間攪拌した後、1N 塩酸を加え酸性にし、100 ml のジエチルエーテルで 3 回抽出した。硫酸ナトリウムで乾燥した後、6.31 g の粗生成物を得た。トルエン：エタノール = 5 : 1 混合溶媒から 2 回再結晶することにより化合物 O 0.61g を得た。

^1H -NMR (CD₃OD, 300MHz) d 7.69 (2H, d), 7.31 (2H, t), 6.90 (2H, d).

MS (ESI-negative, KCl 添加) m/z : 215.1 ([M-H]⁻).

【0180】

合成例 9 (化合物 P の合成)



化合物 P

100 ml-3口フラスコを窒素置換した後、化合物 O 0.50g をとり、14 ml の脱水 DMF に溶解させ、炭酸カリウム 0.86 g、1-プロモオクタン 0.9 ml を加えた。バス温 120 °C で 2 時間攪拌した後放冷し、水 50 ml 加えて 50 ml のトルエンで 3 回抽出した。有機相を合わせ、シリカゲルでろ過した後に溶媒を留去することにより化合物 P 0.95g を得た。

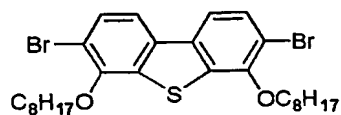
^1H -NMR (CDCl₃, 300MHz) d 7.69 (2H, d), 7.35 (2H, t), 6.86 (2H, d), 4.14 (4H, t), 1.92~1.82 (4H, m), 1.54~1.47 (4H, m), 1.42~1.30 (16H, m), 0.89 (6H, t).

^{13}C -NMR (CDCl₃, 300MHz) d 154.6, 138.0, 129.2, 125.8, 114.5, 107.9, 68.9, 32.2

, 29.7, 29.6, 26.4, 23.0, 14.5.

【0181】

実施例 9 (化合物 Q の合成)



化合物 Q

500 ml-3口フラスコをアルゴン置換した後、化合物 P 9.00g をとり、180 ml の脱水ジエチルエーテルに溶解させ、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン 8.7 ml を加えた。-78 °C に冷却した後、s-ブチルリチウム 57 ml (0.99 M シクロヘキサン・ヘキサン溶液) を 10 分で滴下した。徐々に室温まで昇温した後、5 時間還流した後、-78 °C に冷却し、1,2-ジブromo-1,1,2,2-テトラフルオロエタン 8 ml を 40 ml の脱水ジエチルエーテルに溶解した溶液を 30 分で滴下した。室温まで昇温し、3 時間攪拌した。飽和炭酸水素ナトリウム水溶液 100 ml 加え、100 ml のヘキサンで 2 回抽出した。シリカゲルショートカラムを通した後、溶媒を留去することにより、化合物 Q 11.20g を得た。

¹H-NMR (CDCl₃, 300MHz) δ 7.62 (2H, d), 7.56 (2H, d), 4.20 (4H, t), 1.96~1.84 (4H, m), 1.64~1.48 (4H, m), 1.40~1.25 (16H, m), 0.90 (6H, t).

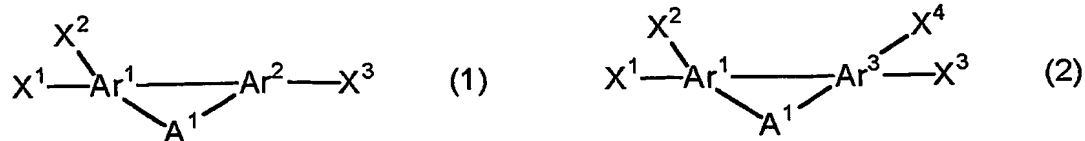
MS (APPI-positive) 600, 598, 596 ([M]⁺).

【書類名】要約書

【要約】

【課題】 3つまたは4つの縮合反応性官能基またはその前駆体を有する新規な芳香族化合物を提供する。

【解決手段】 下記式(1)または(2)で示される芳香族化合物。



[式中、 Ar^1 および Ar^3 は、4価の芳香族炭化水素基または4価の複素環基を表す。
 Ar^2 は、3価の芳香族炭化水素基または3価の複素環基を表す。

また、 A^1 は、 $-Z^1-$ 、 $-Z^2-Z^3-$ または $-Z^4=Z^5-$ を表し、 Z^1 、 Z^2 、および Z^3 は、O、S等を表し、 Z^4 および Z^5 は、N、B、P等を表す。) また、 X^1 、 X^2 、 X^3 および X^4 は、ハロゲン原子等を表す。]

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 3 4 6 6 8 8

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 2 0 9 3] .

1 . 変 更 年 月 日

1 9 9 0 年 8 月 2 8 日

[変 更 理 由]

新 規 登 録

住 所

大 阪 府 大 阪 市 中 央 区 北 浜 4 丁 目 5 番 3 3 号

氏 名

住 友 化 学 工 業 株 式 会 社